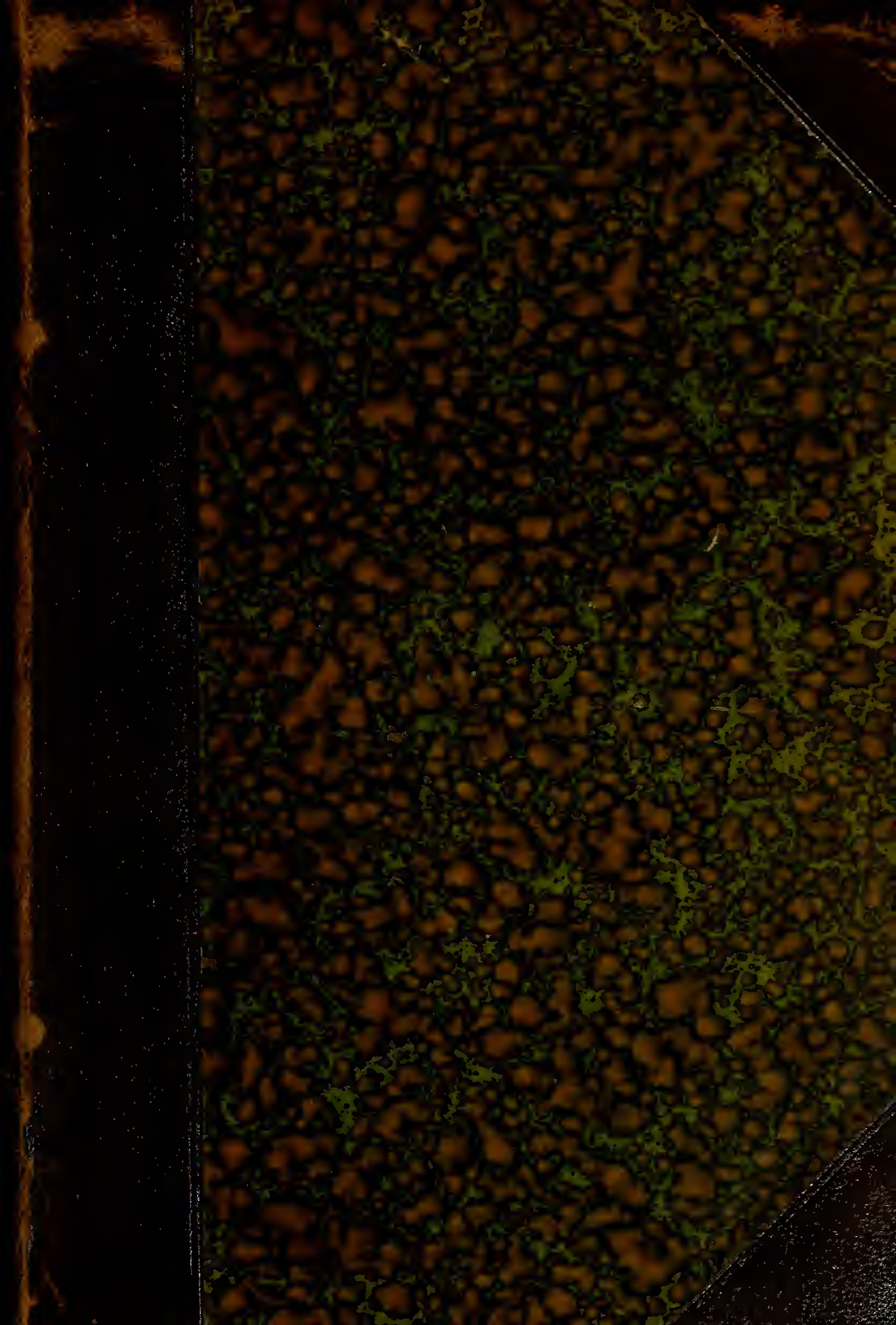
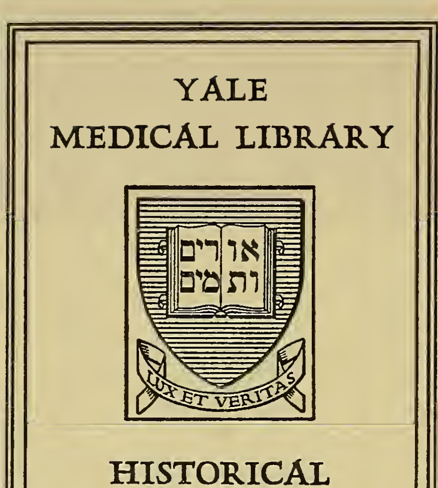



YALE
MEDICAL LIBRARY
LUX ET VERITAS

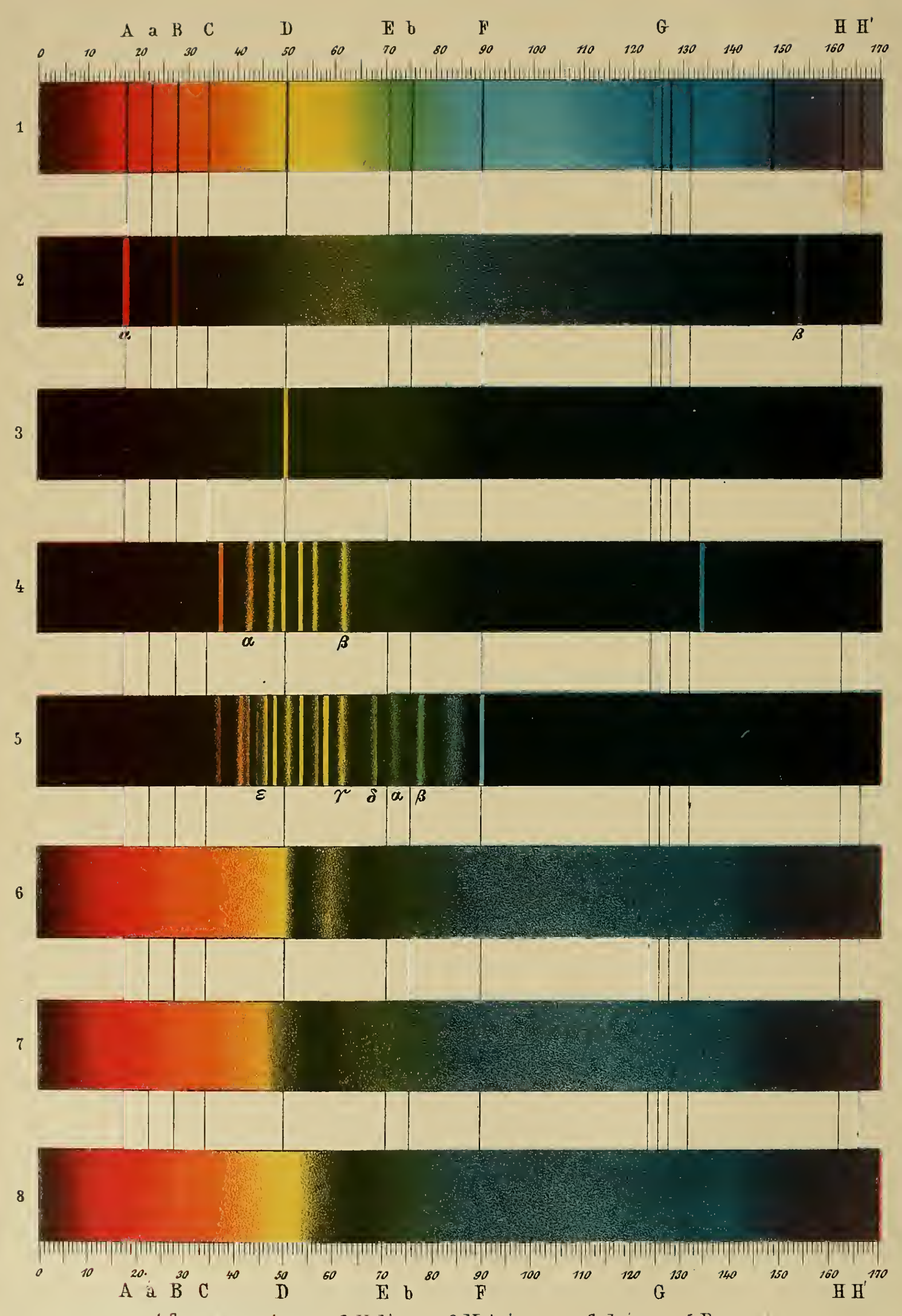












1 Sonnenspectrum. 2 Kalium. 3 Natrium. 4 Calcium 5 Baryum.
6 Oxyhaemoglobin. 7 reduc. Haemoglobin. 8 Fuchsin in Wasser.

Lith. Anst. v. F. Köke in Wien.

MEDICINISCHE CHEMIE

IN ANWENDUNG AUF

GERICHTLICHE, SANITÄTSPOLIZEILICHE UND HYGIENISCHE UNTERSUCHUNGEN SOWIE AUF PRÜFUNG DER ARZNEIPRÄPARATE.

EIN HANDBUCH

FÜR

ÄRZTE, APOTHEKER, SANITÄTSBEAMTE UND STUDIRENDE

VON

DR. ERNST LUDWIG,

O. Ö. PROFESSOR FÜR ANGEWANDTE MEDICINISCHE CHEMIE AN DER K. K. UNIVERSITÄT IN WIEN.

MIT 24 HOLZSCHNITTEN UND EINER FARBENDRUCKTAFEL.

WIEN UND LEIPZIG.

URBAN & SCHWARZENBERG.

1885.

Vorwort.

Das vorliegende Buch behandelt jenen Theil der angewandten medicinischen Chemie, welcher bei gerichtlichen, sanitätspolizeilichen und hygienischen Untersuchungen in Anwendung kommt; es ist dazu bestimmt, einerseits dem Lernenden, insbesondere dem Physikats-Candidaten als Lehrbuch, anderseits dem Arzte, dem Apotheker, sowie allen denen, welche bei gerichtlichen Untersuchungen oder im öffentlichen Sanitätsdienste als sachverständige Chemiker thätig sind, als Handbuch zu dienen.

Die rastlose Arbeit zahlreicher Forscher hat uns in den letzten Jahren mit einer überaus grossen Zahl von Untersuchungs-Methoden auf dem genannten Gebiete der medicinischen Chemie beschenkt. Es konnte nicht in meiner Absicht liegen, eine vollständige Wiedergabe aller dieser Methoden durchzuführen, weil durch eine solche aus leicht begreiflichen Gründen das Buch seinen Zweck verfehlt hätte; ich habe vielmehr aus dem reichen Schatze nur jene Methoden ausgewählt, welche möglichst leicht ausführbar sind, verlässliche Resultate liefern und welche sich seit einer Reihe von Jahren bewährt haben, u. zw. sowohl in meinem Laboratorium bei den praktischen

Uebungen, als auch bei den Untersuchungen, welche ich als Sachverständiger im Auftrage der Behörden auszuführen habe.

Dass ich den ersten Theil des Buches den allgemeinen Methoden der qualitativen Analyse und der Maassanalyse gewidmet habe, welche ja die Grundlage der angewandten Chemie bilden, und dass ich diese Methoden ziemlich ausführlich behandelt habe, dürfte denjenigen, welche das Buch benützen werden, willkommen sein. Eigenschaften und Reactionen der bei gerichtlichen Untersuchungen in Betracht kommenden Gifte wurden deshalb möglichst ausführlich und vollständig behandelt, weil nach meinen Erfahrungen die genaue Kenntniss derselben für den Sachverständigen unerlässlich ist.

Die Verlagsbuchhandlung hat bezüglich der Ausstattung des Buches allen meinen Vorschlägen auf das Bereitwilligste entsprochen und mich dadurch verpflichtet, ihr an dieser Stelle meinen besonderen Dank auszusprechen.

Wien, im Juni 1884.

E. Ludwig.

Inhalt.

I. Capitel. Qualitative Analyse.

II. Capitel. Die Maassanalyse.

III. Capitel. Die gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

IV. Capitel. Untersuchungen aus dem Gebiete der Hygiene und Sanitätspolizei.

I. CAPITEL.

Qualitative Analyse.

Einleitung.

Wenn wir die chemische Zusammensetzung einer in der Natur vorkommenden oder einer künstlich dargestellten Substanz kennen lernen wollen, so zerlegen wir dieselbe in ihre chemischen Bestandtheile, wir unterziehen sie der chemischen Analyse; durch die qualitative Analyse erfahren wir dann die Art der Bestandtheile, durch die quantitative Analyse aber deren Mengen. So z. B. ergibt die qualitative Analyse einer Messingsorte, dass diese Metalllegirung aus Kupfer und Zink besteht; ferner ergibt die quantitative Analyse, dass in 100 Theilen dieser Messingsorte 70 Theile Kupfer und 30 Theile Zink enthalten sind. Aus diesem Beispiele ersehen wir, dass sich durch die Anwendung der qualitativen und quantitativen Analyse die chemische Zusammensetzung eines Körpers vollständig, d. h. in Hinsicht auf die Art und die Mengen seiner Bestandtheile ermitteln lässt.

Es ist leicht begreiflich, dass bei der Untersuchung einer Substanz mit der qualitativen Analyse begonnen wird und dass auf diese die quantitative folgt. In vielen Fällen genügt zur vollständigen Erkennung der untersuchten Substanz das Ergebniss der qualitativen Analyse allein und es kann dann die quantitative Analyse entfallen. Wenn z. B. in einem rothen pulverförmigen Körper als alleinige Bestandtheile Schwefel und Quecksilber gefunden wurden, so ist dieser Körper dadurch als Zinnober bestimmt und es ist durchaus überflüssig, diese Diagnose noch weiter durch das Ergebniss der quantitativen Analyse zu stützen, weil eben nur eine einzige Verbindung des Schwefels mit dem Quecksilber existirt, welcher die rothe Farbe des Zinnobers zukommt.

Die chemischen Elemente und die aus denselben zusammengesetzten, natürlich vorkommenden und künstlich dargestellten Verbindungen repräsentiren ein immenses, kaum zu übersehendes Heer; die analytischen Methoden, welche diese ungeheuer grosse

Zahl von Körpern vollständig umfassen sollen, müssen daher begreiflicherweise sehr umfangreich sein, und in der That vermag Ein menschlicher Geist dieselben kaum zu bewältigen. Es wäre demnach sehr unzweckmässig, den Unterricht in der analytischen Chemie so einzurichten, dass derselbe alle Elemente und die Unzahl der bekannten chemischen Verbindungen umfasst; die Erfahrung hat gelehrt, dass die chemische Analyse am besten an einer kleineren Gruppe von Elementen und Verbindungen erlernt wird, die so ausgewählt ist, dass die wesentlichsten Repräsentanten darin vertreten sind; was man an diesen Körpern an allgemeinen chemischen Reactionen gelernt hat, kann man sehr häufig bei der Analyse solcher Substanzen verwerthen, die nicht in das Lehrmateriale einbezogen waren.

Den Zwecken dieses Buches wird es entsprechen, nur solche Körper zu behandeln, mit denen man im täglichen Leben häufig in Berührung kommt, oder welche bei gerichtlichen, sowie sanitätspolizeilichen Untersuchungen eine Rolle spielen können; dagegen werden alle seltenen Stoffe, sowie solche, die nur ein theoretisches oder ein sehr beschränktes Interesse darbieten, zweckmässig unberücksichtigt bleiben.

Bevor zu der Beschreibung der Untersuchungsmethoden übergegangen wird, sei noch ganz kurz, aber entschieden hervorgehoben, dass die chemische Untersuchung eines unbekannten Körpers niemals durch empirisches Herumprobiren oder durch systemloses Reagiren vorgenommen werden darf; die Untersuchung muss vielmehr nach einem streng systematischen Gange ausgeführt werden, wie ihn die im Verlauf vieler Jahrzehnte durch zahlreiche Chemiker gewonnene Erfahrung vorzeichnet. Jeder erfahrene Analytiker weiss, dass das Abweichen von einem solchen systematischen Gange stets bestraft wird, zum mindesten durch Zeitverlust, häufig aber, und das ist natürlich viel schlimmer, durch ein unrichtiges, somit unbrauchbares Resultat.

Vorprüfung.

Jede chemische Untersuchung eines unbekannten Körpers soll mit der sogenannten „Vorprüfung“ beginnen, auf welche dann erst die eigentliche qualitative Analyse folgt.

Diese Vorprüfung liefert in fast allen Fällen wichtige Anhaltspunkte für die Analyse und erleichtert dieselbe dadurch wesentlich: je umfassender sie vorgenommen wird, desto mehr Aufschlüsse wird sie im Allgemeinen liefern; indessen wäre es unpraktisch, sie über Gebühr auszudehnen, weil dann die erzielten Vortheile mit der aufgewendeten Zeit und Arbeit nicht mehr im Einklange stehen würden. Die Vorprüfung soll eben nicht die eigentliche Analyse ersetzen, sondern dieselbe nur erleichtern helfen.

Für unsere Zwecke, d. h. im Hinblicke auf jene Körper, denen wir unser Interesse zuwenden wollen, genügt es vollständig, die Vorprüfung etwa in der folgenden Weise vorzunehmen:

Feste Körper, wenn dieselben nicht schon pulverförmig sind, werden vor Allem, je nach ihrer Härte, entweder in einer Achatschale oder in einer Porcellanreibschale zu feinem Pulver zerrieben. Hierauf wird das Verhalten in der Hitze geprüft; zu diesem Zwecke bringt man eine ganz kleine Quantität des gepulverten Körpers (etwa 0·05—0·1 Grm.) in ein kleines, aus einer Glasröhre gefertigtes „Kölbchen" von der in Fig. 1 abgebildeten Form, erhitzt mit der Flamme einer Weingeistlampe oder eines Bunsen'schen Gasbrenners und beobachtet die dabei auftretenden Erscheinungen:

Fig. 1.

1. Die Substanz bräunt und schwärzt sich (verkohlt) in dem Kölbchen, gleichzeitig entstehen Dämpfe, welche sich in dem Halse des Kölbchens zu braunen Tropfen (theerartige, brenzliche Destillationsproducte) verdichten. In diesem Falle ist eine organische Substanz zugegen; die Schwärzung rührt von Kohle her, welche sich bei der Zersetzung in der Hitze abscheidet und in Folge mangelhaften Luftzutrittes nicht verbrennen kann. Hat man im Kölbchen Verkohlung beobachtet, so ist sofort ein zweiter Versuch anzustellen, bei welchem die Substanz so erhitzt wird, dass ungehinderter Luftzutritt stattfinden kann; als Unterlage für den zu erhitzenden Körper wählt man diesmal ein dünnes Porcellanplättchen, einen niederen Porcellantiegel oder ein Platinblech.[1]) Ist das Untersuchungsobject eine rein organische Substanz, wie z. B. Weinsäure, Zucker, Morphin u. s. w., so wird am Anfange der Erhitzung Verkohlung eintreten, die abgeschiedene Kohle wird aber bei fortgesetztem Erhitzen in Folge des reichlichen Luftzutrittes verbrennen und es wird somit kein Rückstand bleiben, wenn genügend lang geglüht wurde. War dagegen das Untersuchungsobject die Verbindung einer organischen Substanz mit einem Metall, das bei diesem Versuche sich nicht verflüchtigt, also z. B. das Salz einer organischen Säure, etwa weinsaures Kalium oder milchsaures Eisen, so wird beim Erhitzen unter Luftzutritt anfangs Verkohlung eintreten, die ausgeschiedene Kohle wird allmälig verbrennen, aber wenn diese auch vollständig verbrannt ist, bleibt ein Rückstand (Asche genannt), welcher das Oxyd oder Carbonat des betreffenden Metalles ist; so wird das milchsaure Eisen beim Glühen an der Luft Eisenoxyd, das wein-

[1]) Als Porcellanplättchen eignen sich für diese Probe am besten die dünnen, henkellosen Deckel der Porcellantiegel. Das Platinblech ist hier mit Vorsicht anzuwenden, da es bei Anwesenheit eines mit dem Platin sich legirenden Metalles, wie z. B. Blei, durchlöchert wird.

saure Kalium aber kohlensaures Kalium als Glührückstand (Asche) hinterlassen.

Ergibt die Vorprüfung, dass eine Verbindung einer organischen Säure mit einem Metalle (also ein Salz dieser Säure) vorliegt, wie in den eben angeführten zwei Beispielen, so ist die qualitative Analyse in der Weise auszuführen, dass die organische Säure in der unveränderten Substanz, das Metall jedoch in der beim Glühen an der Luft zurückbleibenden Asche aufgesucht wird; das letztere geschieht deshalb, weil viele Reactionen auf die Metalle bei Gegenwart organischer Körper beeinträchtigt werden. Um auf das Beispiel vom weinsauren Kalium zurückzukommen, so würde die Weinsäure in der wässerigen Auflösung dieses Salzes nach den zur Auffindung organischer Säuren geltenden Regeln ermittelt werden, während die Prüfung auf das Metall (Kalium) in der Asche nach den entsprechenden Methoden zu geschehen hätte.

Ergibt der Glühversuch im Kölbchen Verkohlung und gleichzeitige Dampfbildung, so ist die Reaction der entweichenden Dämpfe auf Lakmusfarbstoff zu untersuchen, indem man abwechselnd schmale Streifen von blauem und rothem Lakmuspapier in den Hals des Kölbchens einführt. Alkalische Reaction deutet auf Ammoniak oder auf eine flüchtige organische Base; saure Reaction kann eintreten, wenn eine vorhandene flüchtige Säure unverändert verdampft oder wenn sich aus dem Untersuchungsobjecte beim Erhitzen ein sauer reagirendes flüchtiges Zersetzungsproduct bildet.

Erfolgt beim Glühversuche im Kölbchen eine Schwärzung, also Abscheidung von Kohle nicht, so kann man im Allgemeinen die Gegenwart organischer Substanzen ausschliessen, denn selbst die sogenannten unzersetzt flüchtigen organischen Stoffe werden bei einem solchen Glühversuche zum Theile unter Verkohlung zersetzt, wenn nämlich Theilchen ihrer Dämpfe überhitzte Stellen der Kölbchenwandung berühren.

2. *Die Substanz verflüchtigt sich* und condensirt sich wieder im Halse des Kölbchens; es entsteht also daselbst ein Sublimat. Diese Erscheinung zeigen manche Ammoniaksalze (z. B. Salmiak, kohlensaures Ammon), Quecksilber und seine Verbindungen (z. B. Calomel, Aetzsublimat, Jodquecksilber, Zinnober), Schwefel, Jod, endlich viele organische Verbindungen, die bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig sind, wie z. B. Benzoësäure.

3. *Die Substanz liefert ein farbloses Destillat;* dasselbe ist entweder Wasser und reagirt dann auf Lakmuspapier neutral, oder es besteht aus Wasser und einer flüchtigen Säure, in welchem Falle es natürlich sauer reagirt. Die Bildung eines Destillates kann erfolgen beim Erhitzen von Salzen, welche Krystallwasser enthalten; manche Salze, wie Glaubersalz, liefern reines Wasser als Destillat, andere dagegen, wie Eisenvitriol, Kupfervitriol, Alaun geben beim Erhitzen in Folge einer tiefeingreifenden Zersetzung nebst dem Krystallwasser auch Schwefelsäure ab.

4. *Es erfolgt Gasentwicklung.* *a)* Das entweichende Gas ist Sauerstoff, es entflammt einen vor die Mündung des Kölbchens gehaltenen glimmenden Holzspahn. Der Sauerstoff kann herrühren von der in der Hitze erfolgenden Zersetzung des Oxydes eines edlen Metalles, wie Quecksilberoxyd, von der Zersetzung eines Superoxydes, wie Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, endlich von der Zerlegung chlorsaurer, salpetersaurer, chromsaurer Salze.

b) Das entweichende Gas ist Kohlensäure, es verlöscht einen brennenden Holzspahn und trübt Kalkwasser. Die Kohlensäure kann sowohl von der Zersetzung kohlensaurer Salze (z. B. kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, kohlensaures Zink etc.), als auch von der Zersetzung organischer Verbindungen herrühren; im letzteren Falle wird in der Regel wenigstens schwache Verkohlung zu bemerken sein.

c) Das Gas ist Ammoniak. Es riecht eigenthümlich ammoniakalisch, bläut rothes Lakmuspapier und liefert, mit Salzsäuredämpfen in Berührung gebracht, dichte weisse Nebel. Das Ammoniak kann bei der Zersetzung eines Ammoniaksalzes oder einer organischen stickstoffhaltigen Verbindung auftreten.

d) Das Gas ist Schwefelwasserstoff. Es besitzt den eigenthümlichen Schwefelwasserstoff-Geruch und schwärzt mit Bleizuckerlösung getränktes Papier. Der Schwefelwasserstoff entsteht beim Erhitzen von manchen Sulfiden.

e) Das Gas ist Jod. Dasselbe ist charakterisirt durch seine prächtig violette Färbung, es condensirt sich an den kälteren Stellen des Kölbchens zu einer grauen, krystallinischen, graphitähnlichen Substanz. Jodgas oder Joddampf kann durch Verdampfen des festen Jod's, aber auch durch Zersetzung mancher Jodverbindungen in der Hitze entstehen.

f) Das Gas ist Chlor. Die grüngelbe Farbe, der charakteristische Chlorgeruch und die energisch bleichende Wirkung, welche auf feuchtes Lakmuspapier ausgeübt wird, lassen das Chlor leicht erkennen, welches durch die beim Erhitzen erfolgende Zersetzung mancher Chloride, wie Kupferchlorid, Platinchlorid etc. entsteht.

g) Das Gas ist salpetrige Säure. Diese ist erkennbar am charakteristischen Geruche und der rothbraunen Farbe: ihr Auftreten ist auf die Zersetzung von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen zurückzuführen.

Ist die zu untersuchende Substanz eine Flüssigkeit, so ermittelt man zunächst die Reaction derselben auf Lakmus, prüft dann den Geruch, durch welchen sich manche flüchtige Körper, wie Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Carbolsäure, Essigsäure u. s. w. erkennen lassen, endlich dampft man eine kleine Probe der Flüssigkeit in einem Glas- oder Porcellanschälchen, am besten auf dem Wasserbade, ein. Bleibt nach dem Verdampfen der Flüssigkeit ein fester Rückstand, so liegt eine Lösung vor und es muss nun einerseits der gelöste feste Körper, anderseits

das Lösungsmittel separat untersucht werden. Für die Untersuchung des gelösten festen Körpers wird eine entsprechende Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit abgedampft, worauf man den festen Abdampfrückstand zunächst der Vorprüfung und dann systematisch der qualitativen Analyse unterzieht. Wenn das Lösungsmittel sich nicht schon durch oberflächliche Betrachtung erkennen lässt, so unterwirft man die zu untersuchende Flüssigkeit der Destillation und untersucht das Destillat, welches dann das Lösungsmittel repräsentirt.

Es ist sehr zweckmässig, bei der Vorprüfung auch das Verhalten des zu analysirenden Körpers in der Gasflamme oder Löthrohrflamme zu untersuchen. Die darauf bezüglichen Bunsenschen Flammenreactionen, die Spectralanalyse, sowie die Untersuchung mit dem Löthrohre werden in einem späteren Abschnitte dieses Buches behandelt werden.

Auflösung fester Körper.

Bei der Analyse „auf nassem Wege" lässt man flüssige Reagentien auf den zu untersuchenden Körper einwirken, daher ist es nöthig, dass derselbe auch in flüssiger Form zur Anwendung kommt, denn nur dann lassen sich die durch die Reagentien hervorgebrachten Erscheinungen, wie z. B. Färbungen, Niederschläge u. s. w. deutlich beobachten. Feste Untersuchungsobjecte müssen daher für die Analyse auf nassem Wege in flüssige Form gebracht, d. h. in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst werden.

Als Lösungsmittel für unorganische Körper kommen zunächst in Betracht: Wasser, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser und man bezeichnet die Körper nach ihrem Verhalten zu diesen Lösungsmitteln als im Wasser lösliche, in Säuren lösliche, in Wasser und Säuren unlösliche. Bezüglich der letzten Gruppe von Körpern, die in diesem Buche nicht näher in Betracht gezogen werden sollen, sei nur kurz bemerkt, dass dieselben durch Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure (Silicate) oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, mit Aetznatron, mit saurem schwefelsaurem Kali für die Analyse aufgeschlossen, d. h. in die geeignete, lösliche Verbindungsform übergeführt werden.

Es muss hier daran erinnert werden, dass sich die Vorgänge beim Lösen in Wasser einerseits und in Säuren anderseits wesentlich von einander unterscheiden. Wird ein Körper in Wasser gelöst, so geht er in der Regel chemisch unverändert in die Lösung ein und kann dann beim Verdampfen des Lösungsmittels unverändert erhalten werden; wenn z. B. Kochsalz in Wasser gelöst wird, so resultirt eine Flüssigkeit, welche nach dem Verdampfen des Wassers das unveränderte Kochsalz hinterlässt. Anders ist es bei den mit Säuren bereiteten Lösungen der im

Wasser unlöslichen Körper. In diesem Falle wird der zu lösende Körper zuerst durch die Wirkung der Säure chemisch umgewandelt und erst die nun entstandene Verbindung löst sich auf. Verdampft man eine solche Lösung, so bleibt keineswegs der ursprüngliche Körper zurück, sondern das durch die Einwirkung der Säure aus demselben entstandene Product. Wenn Bleioxyd in Salpetersäure aufgelöst wird, so entsteht salpetersaures Blei und dieses Salz ist in der Lösung enthalten; beim Verdampfen dieser Lösung bleibt nicht etwa Bleioxyd, sondern salpetersaures Blei zurück.

Um das geeignete Lösungsmittel für eine unbekannte feste Substanz zu finden, wird eine kleine Probe derselben (fein gepulvert) der Reihe nach mit den aufgezählten Flüssigkeiten behandelt; zu diesem Zwecke übergiesst man das zu lösende Pulver in einem Proberöhrchen (Eprouvette) zuerst mit Wasser und erwärmt zum Sieden; löst sich die Substanz im Wasser nicht, so werden in gleicher Weise neue Proben der Reihe nach mit Salzsäure, Salpetersäure, endlich mit Königswasser[1]) behandelt. Ist das geeignete Lösungsmittel gefunden, so werden etwa 2 bis 3 Grm. der zu untersuchenden Substanz in demselben gelöst, die erhaltene Lösung dient zur weiteren Untersuchung.

Wird eine Säure als Lösungsmittel verwendet, so ist mit derselben möglichst sparsam umzugehen, also ein grösserer Ueberschuss derselben zu vermeiden, denn viele Reactionen werden durch die Gegenwart concentrirter Säuren wesentlich beeinträchtigt. Wenn in concentrirter Salzsäure gelöst wurde, so ist die Lösung vor dem weiteren Gebrauche mit Wasser stark zu verdünnen; wenn Salpetersäure oder Königswasser als Lösungsmittel dienten, dann soll der Ueberschuss derselben durch Verdampfen auf dem Wasserbade entfernt und der Abdampfrückstand in Wasser gelöst werden.[2]) Sollte sich bei dieser Auflösung in Wasser eine Trübung

---

[1]) Königswasser ist eine Mischung von 2—3 Theilen concentrirter Salzsäure mit 1 Theil Salpetersäure. Diese Mischung wird stets unmittelbar vor dem Gebrauche durch Zusammengiessen der beiden Säuren bereitet. Um bei der Anwendung des Königswassers den störenden Einfluss eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure zu vermeiden, verfährt man zweckmässig so, dass die zu lösende Substanz zuerst mit Salzsäure allein erwärmt wird, worauf erst tropfenweise Salpetersäure bis zur erfolgten Lösung zugesetzt wird.

[2]) Ueberschuss von Salpetersäure oder Königswasser wirken insbesonders störend bei der Anwendung des Schwefelwasserstoffes, weil sie dieses Reagens zersetzen. Wenn man auf eine Lösung, welche viel von den genannten Säuren enthält, Schwefelwasserstoff einwirken lässt, so gelangt er den in der Lösung enthaltenen Metallen gegenüber gar nicht zur Wirkung, weil er von den oxydirenden Säuren zersetzt wird. In eine Lösung, welche durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle, aber auch viel freie Salpetersäure oder Königswasser enthält, kann man stunden-, ja tagelang Schwefelwasserstoff einleiten,

oder eine reichliche Ausscheidung eines unlöslichen Körpers ergeben[1]), so kann man durch vorsichtigen tropfenweisen Zusatz des angewendeten Lösungsmittels eine klare Lösung herstellen. Für die Untersuchung auf Metalle ist dies jedoch überflüssig, dazu kann die trübe Flüssigkeit direct verwendet werden, denn jene Verbindungen, welche die Trübung bedingen, werden bei der nachfolgenden Behandlung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, auch wenn sie nicht in Lösung sind.

Systematischer Gang der qualitativen Analyse anorganischer Körper.[2])

I. Im Wasser lösliche Verbindungen, die nur aus einer Base und einer Säure gebildet sind.

A. Bestimmung der Base.

Vor allem ist die Reaction der zu untersuchenden Lösung gegen Lakmuspapier zu prüfen. Bei saurer Reaction kann ohneweiters zu den allgemeinen Gruppenreactionen übergegangen werden, bei neutraler oder alkalischer Reaction ist die Flüssigkeit vorher durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure anzusäuern.

Die Gruppenreactionen müssen in folgender Ordnung angestellt werden:

1. Eine Probe der sauren Lösung wird mit so viel Schwefelwasserstoffwasser versetzt, dass die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich darnach riecht. Bringt Schwefelwasserstoff einen gefärbten, flockigen Niederschlag hervor, so ist ein Metall der I. oder der II. Gruppe vorhanden, entsteht dagegen nur eine milchige Trübung, so rührt dieselbe von Schwefel her, der aus dem Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung eines oxydirenden Körpers, wie Eisenoxydsalz, Chromsäure[3]) abgeschieden wurde.

---

ohne dass eine Abscheidung der betreffenden Schwefelmetalle erfolgt, dagegen kann man Klumpen von ausgeschiedenem Schwefel wahrnehmen.

[1]) Es können sich basische Wismuth- und Antimonverbindungen abscheiden, die im Wasser nicht löslich sind.

[2]) In dem am Schlusse dieses Capitels befindlichen Anhange werden die allgemeinen Grundsätze der hier behandelten analytischen Methoden, sowie die bei den wichtigsten Reactionen stattfindenden chemischen Processe besprochen.

[3]) Die mit Salzsäure versetzte Lösung eines Eisenoxydsalzes ist gelb und wird auf Zusatz von Schwefelwasserstoff milchig weiss; die gelbe Lösung von Chromsäure oder einem chromsauren Salze wird nach Zusatz von Salzsäure und Schwefelwasserstoff auch durch aus-

2. Um zu entscheiden, ob ein durch Schwefelwasserstoff entstandener Niederschlag der I. oder II. Gruppe angehöre, wird mit Ammoniak neutralisirt und dann Schwefelammonium zugesetzt. Löst sich der Niederschlag nicht auf, so gehört er in die I. Gruppe, löst er sich auf, so gehört er in die II. Gruppe.

Bringt Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung keinen Niederschlag hervor, so sind selbstverständlich Körper der I. und II. Gruppe nicht vorhanden und in diesem Falle wird auf die weiteren Gruppen, wie folgt, geprüft:

3. Man versetzt eine Probe der Lösung zuerst mit Chlorammonium, neutralisirt hierauf mit Ammoniak und fügt schliesslich Schwefelammonium hinzu. Entsteht ein Niederschlag, so rührt derselbe von einem Köper der III. Gruppe her.

Entsteht durch Schwefelammonium kein Niederschlag, so ist die III. Gruppe nicht vertreten und man geht zur Prüfung auf Körper der IV. Gruppe über.

4. Eine Probe der Lösung wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und darauf mit kohlensaurem Ammoniak versetzt. Ist ein Körper der IV. Gruppe vorhanden, so entsteht durch das letztere Reagens ein weisser Niederschlag.

Bringt kohlensaures Ammon keinen Niederschlag hervor, so kann nur die V. Gruppe vertreten sein.

Hat man durch die allgemeinen Reactionen festgestellt, in welche Gruppe das vorhandene Metall (resp. die vorhandene Base) gehört, so ist dasselbe durch die folgenden Special-Reactionen zu ermitteln.

Specielle Reactionen.

I. Gruppe.

(Cadmium, Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth.)

Ist der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag gelb, so ist derselbe Schwefelcadmium und beweist somit die Gegenwart von C a d m i u m.

Ist der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag schwarz oder schwarzbraun, so kann er das Sulfid eines der folgenden Metalle sein: Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth. Um zu entscheiden, welches von diesen Metallen vorhanden ist, wird eine Probe der ursprünglichen (möglichst concentrirten, ja nicht zu stark verdünnten [1]) Lösung mit Salzsäure

---

geschiedenen Schwefel getrübt, aber zugleich in Folge der Reduction der Chromsäure zu Chromoxydsalz grün gefärbt. Auf Eisenoxyd prüft man nach den in den Specialreactionen der III. Gruppe pag. 11 angegebenen Regeln; auf Chromsäure wird nach der in dem Absatze über Bestimmung der Säuren pag. 13 gegebenen Vorschrift geprüft.

[1]) Die Lösung soll deshalb nicht zu verdünnt für diese Reaction verwendet werden, weil man leicht das Blei übersehen kann; wegen

versetzt. Erzeugt Salzsäure einen weissen Niederschlag, so ist entweder Silber, Blei oder Quecksilberoxydul vorhanden und dieselben werden, wie folgt, von einander unterschieden, indem man Ammoniak zu dem weissen Niederschlage zusetzt:

Löst sich der Niederschlag im Ammoniak auf, so ist er Chlorsilber und deutet demnach auf Silber.

Wird der Niederschlag auf Zusatz des Ammoniaks schwarz, so ist er Quecksilberchlorür (Calomel) und beweist die Anwesenheit des Quecksilberoxyduls.

Bleibt endlich das äussere Aussehen des weissen Niederschlages auf Zusatz von Ammoniak unverändert, so ist er Chlorblei und rührt somit von Blei her.

Hat Salzsäure in der ursprünglichen Lösung keinen Niederschlag erzeugt, so können vorhanden sein: Kupfer, Wismuth, Quecksilberoxyd.

Wird eine Probe der ursprünglichen Lösung durch Zusatz von Ammoniak dunkelblau gefärbt, so ist Kupfer vorhanden.

Erfolgt diese Reaction mit Ammoniak nicht, so versetzt man eine neue Probe mit Kalilauge:

Ein gelber Niederschlag deutet auf Quecksilberoxyd.
Ein weisser Niederschlag deutet auf Wismuth.

II. Gruppe.

(Arsen, Antimon, Zinn.)

Die durch Schwefelwasserstoff erzeugten Sulfide der Metalle aus der II. Gruppe sind so charakteristisch gefärbt, dass deren Färbung allein zur Erkennung ausreicht:

Ein citronengelber Niederschlag rührt her von Arsen.
Ein orangefarbener Niederschlag rührt her von Antimon.
Ein eigelber Niederschlag von Zinnoxyd.
Ein brauner Niederschlag von Zinnoxydul. [1])

III. Gruppe.

(Mangan, Aluminium, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom.)

Ist der durch Schwefelammonium hervorgebrachte Niederschlag fleischfarben, so ist Mangan zugegen.

Ist der Niederschlag schmutziggrün, — Chrom.

Ist der Niederschlag farblos, so kann er von Zink, Aluminium und von Kieselsäure herrühren (welche letztere dann

---

der Löslichkeit des Chlorbleies in viel Wasser bringt nämlich Salzsäure in verdünnten Bleilösungen gar keinen Niederschlag hervor, sondern nur in concentrirteren.

[1]) Es muss hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass Zinnsulfid und noch mehr Zinnsulfür in Schwefelammonium schwierig löslich sind, man muss also bei der Prüfung der Sulfid-Niederschläge auf ihre Löslichkeit in Schwefelammonium viel von diesem Reagens anwenden und dasselbe mehrere Minuten einwirken lassen.

verbunden mit Kali oder Natron vorhanden ist). Man unterscheidet, wie folgt:

Entsteht durch vorsichtigen Zusatz von Kalilauge zur Probelösung kein Niederschlag, so ist Kieselsäure zugegen; die überzeugende Reaction wird so ausgeführt, dass man eine neue Probe der Lösung mit Salzsäure ansäuert; je nach der Concentration scheidet sich dann sofort oder beim Eindampfen auf dem Wasserbade die Kieselsäure aus.

Erzeugt aber Kalilauge einen Niederschlag, der sich im Ueberschusse derselben wieder löst, so hat man noch zwischen Zink und Aluminium zu unterscheiden und dies geschieht durch Ammoniak. Entsteht nämlich in der ursprünglichen Lösung durch Ammoniak ein farbloser, flockiger Niederschlag, der sich auch in einem grossen Ueberschusse des Ammoniaks nicht auflöst, so ist Aluminium vorhanden.

Entsteht aber auf Zusatz der ersten Tropfen Ammoniak zur ursprünglichen Lösung ein farbloser Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatze des Ammoniaks löst, so beweist dies die Gegenwart von Zink.

Ist endlich der durch Schwefelammonium hervorgebrachte Niederschlag schwarz, so hat man zwischen Eisen, Kobalt und Nickel in folgender Weise zu unterscheiden:

Kohlensaures Natron bringt einen ganz blassgrünen (apfelgrünen) Niederschlag hervor, wenn Nickel vorhanden.

Einen violetten Niederschlag, wenn Kobalt vorhanden.

Einen dunkelgrünen (lauchgrünen) Niederschlag, wenn Eisenoxydul vorhanden.

Einen rothbraunen Niederschlag, wenn Eisenoxyd[1]) vorhanden.

IV. Gruppe.

(Baryum, Strontium, Calcium.)

Eine Probe der ursprünglichen Lösung wird mit Gypswasser (Auflösung von Gyps in destillirtem Wasser) versetzt; entsteht dadurch kein Niederschlag, so kann nur Calcium vorhanden sein.

Erzeugt dagegen Gypswasser einen Niederschlag, so ist Baryum oder Strontium vorhanden; bei Gegenwart von Baryum entsteht der Niederschlag sofort nach Zusatz des Gypswassers, bei Gegenwart von Strontium entsteht der Niederschlag nicht sofort, sondern erst einige Zeit nach Zusatz des Gypswassers. Eine bessere Unterscheidungsmethode für diese beiden Metalle ist in der Anwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure gegeben.

Kieselfluorwasserstoff erzeugt nämlich in den Lösungen der Baryumsalze einen farblosen Niederschlag, während dieses

---

[1]) Schon bei der Prüfung der ursprünglichen sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff wird man durch das Eintreten der milchigen Trübung auf das Eisenoxyd aufmerksam gemacht. Vgl. pag. 8.

Reagens in den Strontiumlösungen keinen Niederschlag hervorbringt.

V. Gruppe.

(Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.)

Eine Probe der ursprünglichen Lösung wird mit Chlorammonium, Ammoniak und phosphorsaurem Natron versetzt: entsteht dadurch ein farbloser, krystallinischer Niederschlag, so beweist dies die Anwesenheit von Magnesium.

Wenn man Magnesium nicht gefunden hat, versetzt man eine neue Probe der Lösung auf einem Uhrglase mit Kalilauge: ist Ammoniak zugegen, so gibt sich dasselbe dann durch seinen charakteristischen Geruch, sowie durch dichte weisse Nebel zu erkennen, welche letzteren sich bilden, wenn man der auf dem Uhrglase befindlichen alkalischen Flüssigkeit einen mit verdünnter Salzsäure benetzten Glasstab nähert, endlich durch die alkalische Reaction, welche an befeuchtetem rothen Lakmuspapier auftritt, das man über die Flüssigkeit hält.

Ist auch Ammoniak nicht vorhanden, so wird noch auf Kalium und Natrium geprüft, indem man die Lösung selbst, oder was besser ist, den durch Verdampfen einer kleinen Menge dieser Lösung gewonnenen Abdampfrückstand auf dem Oehr eines Platindrahtes in die Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners oder in eine Weingeistflamme einführt.

Gelbfärbung der Flamme deutet auf Natrium.

Violettfärbung der Flamme deutet auf Kalium.

B. Bestimmung der Säuren.

(Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Kieselsäure, unterchlorige Säure, Chlorsäure, Uebermangansäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure.)

1. Eine Probe der ursprünglichen Lösung wird in einer Epronvette mit Salzsäure versetzt und erwärmt.

a) Es erfolgt Gasentwicklung unter mehr oder weniger lebhaftem Aufbrausen.

Ist das entweichende Gas geruchlos. — Kohlensäure.

Riecht es nach Schwefelwasserstoff, — Schwefelwasserstoff.

Ist das entweichende Gas Chlor, d. h. ist es gelbgrün, riecht es nach Chlor und wirkt es bleichend auf Lakmus- und Indigofarbstoff, so können vorhanden sein: Uebermangansäure, Chromsäure, unterchlorige Säure, Chlorsäure, Salpetersäure.

War die ursprüngliche Lösung dunkelviolettroth und wurde beim Erwärmen mit Salzsäure farblos, — Uebermangansäure.[1])

---

[1]) Die durch Salzsäure entfärbte und durch Kochen vom Chlor befreite Lösung muss mit Ammoniak und Schwefelammonium den für-

War die ursprüngliche Lösung gelb oder rothgelb und wurde beim Erwärmen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung grün, so ist Chromsäure[1]) nachgewiesen.

Die ursprüngliche Lösung ist farblos und gibt auf Zusatz von Kalilauge und Manganchlorür oder Mangansulfat einen braunen Niederschlag, — unterchlorige Säure.

Die ursprüngliche farblose Lösung gibt die Reaction mit Manganchlorür nicht, sie hinterlässt beim Verdampfen einen Rückstand, der schmilzt und dann unter Schäumen Sauerstoff abgibt: der Schmelzrückstand enthält ein Chlorid und gibt mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber — Chlorsäure. Zeigt der Schmelzrückstand die Reaction mit salpetersaurem Silber nicht, dann ist Salpetersäure vorhanden und man hat nach Seite 14 mit Eisenvitriol auf dieselbe zu prüfen.

b) Salzsäure bewirkt die Ausscheidung eines farblosen, gallertartigen Niederschlages; dieser ist Kieselsäure.

2. Bringt Salzsäure kein Aufbrausen und keinen Niederschlag hervor, so versetzt man eine neue Probe der Lösung mit salpetersaurem Baryt. Entsteht durch dieses Reagens ein weisser Niederschlag, so können zugegen sein: Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Borsäure.

Löst sich der weisse Barytniederschlag auf Zusatz von Salzsäure nicht auf, so deutet er auf Schwefelsäure; löst er sich hingegen, so ist entweder Phosphorsäure oder Borsäure vorhanden, welche beiden Säuren man in folgender Weise von einander unterscheidet:

Erzeugt in einer neuen Probe der Lösung salpetersaures Silber einen gelben Niederschlag, so ist Phosphorsäure vorhanden.

Ist der Silberniederschlag dagegen weiss, so rührt er von Borsäure her.

Entsteht durch salpetersauren Baryt ein gelber Niederschlag, so rührt derselbe von Chromsäure her. Im Falle der Anwesenheit von Chromsäure wird man schon bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung (Vgl. Seite 9) auf dieselbe aufmerksam geworden sein. Bestätigende Reactionen für die Chromsäure werden am besten auf trockenem Wege vorgenommen (siehe das Capitel über Flammenreactionen und Löthrohranalyse).

3. Hat auch salpetersaurer Baryt keine Reaction hervorgebracht, so wird die ursprüngliche Lösung mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber versetzt. Entsteht ein dichter, käsiger

---

Mangan charakteristischen fleischfarbenen Niederschlag von Schwefelmangan geben. Ferner sind zur Bestätigung die Flammen-, resp. Löthrohr-Reactionen des Mangans auszuführen.

[1]) Die grüne Lösung gibt auf Zusatz von Ammoniak einen grünen Niederschlag von Chromhydroxyd.

Niederschlag, so kann derselbe Chlrosilber, Bromsilber oder Jodsilber sein.

Ist der Niederschlag weiss und in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich, so deutet er auf Chlor.

Ist der Niederschlag gelb, im Ammoniak nur sehr schwer löslich, so deutet er auf Jod. Eine bestätigende Reaction wird in der Weise ausgeführt, dass man die ursprüngliche Lösung mit brauner Salpetersäure versetzt und dann entweder Stärkekleister oder Chloroform hinzufügt; der Stärkekleister muss intensiv dunkelblau, das Chloroform violett gefärbt werden.

Ist der durch salpetersaures Silber erzeugte Niederschlag gelblichweiss und in Ammoniak schwerer löslich, als das Chlorsilber, so hat man Brom vor sich. Man überzeugt sich von der Anwesenheit des Broms noch dadurch, dass man die ursprüngliche Lösung ansäuert, mit einigen Tropfen von verdünntem Chlorwasser versetzt und dann mit Chloroform schüttelt; das Chloroform färbt sich von dem darin gelösten freien Brom gelb.

4. Wenn durch salpetersaures Silber keine Fällung erzeugt worden ist, so hat man noch auf Salpetersäure zu prüfen. Zu diesem Behufe wird die ursprüngliche Lösung in eine Eprouvette gebracht, ein Eisenvitriolkrystall in die Lösung eingetragen und dann, indem man die Eprouvette schief hält, so viel concentrirte Schwefelsäure eingegossen, dass dieselbe etwa die Hälfte des Eisenvitriolkrystalles bedeckt. Ist Salpetersäure vorhanden, so wird an der Stelle, wo sich die concentrirte Schwefelsäure und die Probelösung berühren, der Eisenvitriolkrystall braun gefärbt werden.

II. Im Wasser unlösliche, aber in Säuren lösliche Verbindungen, die nur aus einer Base und einer Säure gebildet sind.

A. Auffindung der Basen.

Sowie bei den in Wasser löslichen Substanzen, wird auch hier zuerst durch die Anwendung der allgemeinen Reagentien festgestellt, in welche Gruppe das vorhandene Metall gehört, und erst dann werden die Special-Reactionen der betreffenden Gruppe ausgeführt.

Was diese Specialreactionen betrifft, so werden dieselben für die I., II., IV. und V. Gruppe genau in der Weise vorgenommen, wie dies unter I. für die im Wasser löslichen Substanzen angegeben ist, dagegen tritt in den Specialreactionen für die III. Gruppe eine Aenderung ein. Wenn nämlich eine Verbindung der Phosphorsäure oder Borsäure mit Calcium, Strontium, Baryum oder Magnesium vorliegt, so gibt die saure Lösung jeder dieser Verbindungen beim Versetzen mit Ammoniak einen weissen Niederschlag; man wird daher, wenn man systematisch prüft, bei der Gruppenreaction mit Ammoniak und Schwefelammonium auf die III. Gruppe einen Niederschlag erhalten. Dieser Niederschlag

ist farblos und muss daher vom Zink- und Aluminiumniederschlage unterschieden werden.

Während also bei den Specialreactionen der III. Gruppe für die Fälle, in denen es sich um einen fleischfarbenen, grünen oder schwarzen Niederschlag handelt, dasselbe gilt, was in I. für die im Wasser löslichen Substanzen angeführt erscheint, ist für den Fall eines durch Ammoniak und Schwefelammonium hervorgebrachten farblosen Niederschlages in der folgenden Weise vorzugehen:

Man versetzt die saure Probelösung mit Weinsäure und macht dann die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch.

1. Entsteht dadurch kein Niederschlag, so können nur Aluminium und Zink vorhanden sein, während die Verbindungen des Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium mit Phosphorsäure oder Borsäure ausgeschlossen sind. Aluminium und Zink unterscheidet man dann am besten dadurch, dass man die Probelösung mit Ueberschuss von Kalilauge versetzt, die so erhaltene Flüssigkeit in zwei Theile theilt und zu dem einen Theil Chlorammonium, zum andern etwas Schwefelwasserstoffwasser zusetzt.

Bringt Chlorammonium einen farblosen flockigen Niederschlag hervor, so deutet dieser auf Aluminium.

Wenn dagegen Schwefelwasserstoff einen weissen Niederschlag erzeugt, so ist Zink zugegen.

2. Entsteht auf Zusatz von Weinsäure und Ammoniak zur sauren Probelösung ein Niederschlag, so liegt eine Verbindung von Baryum, Strontium, Calcium oder Magnesium mit Phosphorsäure oder Borsäure vor.

Die Prüfung auf Phosphorsäure und das damit verbundene Metall der alkalischen Erden geschieht in folgender Weise: Die saure Lösung wird durch tropfenweisen Zusatz neutralisirt bis zum Entstehen eines Niederschlages, dieser Niederschlag wird durch Zusatz von Essigsäure gelöst, dann fügt man essigsaures Natron und einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu. Entsteht dadurch ein weisser flockiger Niederschlag, so rührt er von Phosphorsäure her. Um nun das mit dieser verbundene Metall zu finden, setzt man so viel Eisenchlorid zu, dass die Flüssigkeit blutroth wird, kocht, filtrirt den entstandenen Niederschlag, der die Phosphorsäure enthält, ab, versetzt das Filtrat mit Ammoniak, bis es darnach riecht, um das Eisen zu fällen, filtrirt, wenn sich Eisenoxyd ausgeschieden hat, dasselbe ab, und prüft das nun resultirende Filtrat nach den für die im Wasser löslichen Substanzen gegebenen Specialreactionen auf die Körper der IV. Gruppe und auf Magnesium.

Wenn die Prüfung auf Phosphorsäure nach der soeben beschriebenen Methode deren Abwesenheit ergeben hat, so ist auf Borsäure und das mit derselben verbundene Metall der alkalischen Erden so zu prüfen: Die Borsäure erkennt man, indem in die saure Lösung Curcumapapier eingetaucht wird. Braunfärbung

beweist die Gegenwart der Borsäure, man kann sich noch weiter durch die entsprechende Flammenreaction überzeugen. Um das mit der Borsäure verbundene Metall zu finden, wird die ursprüngliche feste Substanz (oder der Abdampfrückstand der sauren Lösung, wenn etwa eine solche vorliegt) mit Wasser und kohlensaurem Natron versetzt und längere Zeit gekocht; die Borsäure geht als Natronsalz in Lösung, während sich das betreffende Metall der alkalischen Erden als kohlensaures Salz unlöslich abscheidet. Man sammelt das letztere auf einem Filter, wäscht es mit Wasser gut aus und löst es dann in wenig Salzsäure: in dieser Lösung wird dann das Metall nach den bereits erwähnten Methoden zur Auffindung der Metalle Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium gesucht.

B. Auffindung der Säuren.

Es ist vor Allem hier daran zu erinnern, dass man selbstverständlich in einer Lösung, die mit Hilfe einer Säure bereitet werden musste, auf diese Säure nicht prüft.

Von den Säuren, welche früher bei den im Wasser löslichen Verbindungen angeführt wurden, kommen hier einige, wie Chlorsäure, unterchlorige Säure, Uebermangansäure, nicht in Betracht, weil entweder alle oder die gewöhnlich vorkommenden Verbindungen derselben im Wasser löslich sind.

Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chromsäure und Kieselsäure werden bei der Einwirkung von Salzsäure auf den zu untersuchenden Körper erkannt, die ersteren beiden an dem Aufbrausen, die Chromsäure an der Grünfärbung der gelben oder gelbrothen Lösung beim Kochen mit Salzsäure, die Kieselsäure an der Abscheidung eines gallertartigen Niederschlages (Vgl. Prüfung auf Säuren bei I.).

Schwefelsäure wird nachgewiesen, indem man zu der stark verdünnten sauren Lösung Chlorbaryum oder salpetersauren Baryt zusetzt; es entsteht bei ihrer Gegenwart ein weisser Niederschlag.

Auf Phosphorsäure prüft man mit molybdänsaurem Ammoniak in folgender Weise: Eine concentrirte Lösung von molybdänsaurem Ammoniak versetzt man tropfenweise mit Salpetersäure so lange, bis der durch die ersten Tropfen entstandene weisse Niederschlag sich in dem Ueberschusse der Salpetersäure gelöst hat; zu dieser Lösung giesst man nun die saure Probeflüssigkeit und erwärmt gelinde; bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht ein feinkörniger, gelber Niederschlag.

Borsäure wird entweder durch Flammenreaction (siehe diese) aufgefunden, oder indem man die zu untersuchende Substanz in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure mengt, dieser Mischung dann Weingeist zusetzt und die Flüssigkeit anzündet. Bei Anwesenheit der Borsäure brennt der Weingeist mit grün gesäumter Flamme.

Chlor, Brom, Jod werden in der salpetersauren Lösung durch salpetersaures Silber nachgewiesen. Brom und Jod durch die unter I. B. angegebenen Reactionen (Seite 14) unterschieden.

Salpetersäure kann hier wohl nur in der Form des basisch salpetersauren Wismuth vorkommen, man wird schon bei der Vorprüfung auf dieselbe aufmerksam, indem beim Erhitzen im Kölbchen rothbraune Dämpfe entweichen. Auf nassem Wege würde man die Salpetersäure in diesem basischen Salze folgendermassen nachweisen: Die Substanz wird mit verdünnter Kalilauge gekocht, dadurch entsteht salpetersaures Kalium, das im Wasser löslich ist. Filtrirt man von dem unlöslichen ab, so kann man in dem Filtrate mit Schwefelsäure und Eisenvitriol die Salpetersäure nachweisen.

III. In Wasser oder Säuren lösliche Verbindungen, welche aus mehreren Basen und Säuren gebildet sind.

Der systematische Gang der qualitativen Analyse, welcher in den Unterabtheilungen I. und II. enthalten ist, eignet sich, wie schon dort hervorgehoben wurde, ausschliesslich für die Untersuchung von Körpern, die nur einen basischen und einen sauren Bestandtheil enthalten. Erfahrungsgemäss ist es sehr zweckmässig, das praktische Studium der analytischen Chemie mit solchen einfachen Beispielen zu beginnen, und von diesen erst zu complicirteren Körpern überzugehen. Beim Unterrichte werden fast allerorten dem Anfänger zuerst solche Körper, die nur eine Säure und eine Base enthalten, zur Analyse übergeben, und für diese wendet er dann den unter I. und II. angegebenen Weg an.

Anders verhält es sich im praktischen Leben. Wenn ich einen mir unbekannten Körper analysiren soll, so weiss ich natürlich nicht, ob dieser einen oder mehrere basische Bestandtheile enthält, und ich werde daher bei der Analyse eine Methode anwenden, die gestattet, mehrere, ja alle basischen und sauren Bestandtheile in einem Untersuchungsobjecte aufzufinden. Ein systematischer Gang der Analyse für diesen Zweck soll nun in dieser Unterabtheilung III. abgehandelt werden. Es wird in demselben auch wieder nur auf jene Körper Rücksicht genommen, mit denen man im praktischen Leben häufiger in Berührung kommt, die ein allgemeineres Interesse darbieten, und die bei gerichtlich- oder sanitätspolizeilichen Untersuchungen in Betracht kommen können, dagegen sind alle Körper, die nur sehr selten vorkommen oder ein ganz beschränktes Interesse gewähren, ausgeschlossen.

Auch bei der Analyse solcher zusammengesetzter Körper, wie wir sie nun im Auge haben, gilt das Princip, dass durch allgemeine Gruppenreagentien zuerst eine Eintheilung der Bestandtheile in die entsprechenden Gruppen und dann erst durch Specialreactionen die Auffindung der Bestandtheile jeder Gruppe erfolgt, aber der Vorgang unterscheidet sich doch von jenem, den wir

eingehalten haben bei den Substanzen, die nur eine Base und eine Säure enthalten.

Wir haben dort der Reihe nach sowohl die allgemeinen, als die speciellen Reactionen nur so lange angestellt, bis wir ein positives Resultat erhielten, d. h. bis uns eine Gruppe und dann ein bestimmtes Glied dieser Gruppe durch die Reactionen angezeigt wurde. Wir prüften beispielsweise mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, — kein Niederschlag; weiter mit Schwefelammonium, — schwarzer Niederschlag. Bei den Specialreactionen der III. Gruppe ergab sich mit kohlensaurem Natron ein hellgrüner Niederschlag. Daraus schlossen wir auf die Gegenwart von Nickel. Wir stellten keine andern Gruppen- und Specialreactionen mehr an, weil wir voraussetzten, dass nur ein Metall vorhanden sei und unsere Untersuchungsmethode darnach eingerichtet hatten.

Das geht natürlich bei Körpern, in denen wir alle möglichen Glieder sämmtlicher fünf Gruppen und alle Säuren vermuthen können, nicht mehr an, in diesem Falle muss auf alle Gruppen, auf sämmtliche Glieder jeder Gruppe und endlich auf alle Säuren geprüft werden und die dazu verwendete Methode muss so beschaffen sein, dass kein Bestandtheil übersehen oder in seinen Reactionen durch einen andern verdeckt werden kann.

Die allgemein gebräuchliche Methode, welche bei der Untersuchung unorganischer Körper, in denen sämmtliche Metalle und Säuren vorausgesetzt werden, in Anwendung kommt, ist bezüglich der Basen so eingerichtet, dass zuerst eine Trennung der vorhandenen Gruppen und dann eine Specialuntersuchung jeder einzelnen Gruppe auf die vorhandenen Bestandtheile erfolgt. Es sei beispielsweise ein Untersuchungsobject gegeben, das aus Quecksilber, Kupfer, Arsen, Antimon, Eisen, Mangan, Zink und Schwefel besteht. Die Untersuchung wird in diesem Falle so ausgeführt werden, dass ich, nachdem in entsprechender Weise eine Lösung hergestellt ist, zuerst durch allgemeine Reagentien Quecksilber und Kupfer zusammen, zweitens Arsen und Antimon zusammen, drittens Eisen, Mangan und Zink zusammen abscheide und erst dann in jedem dieser von einander getrennten Theile (Gruppen) die einzelnen Glieder bestimme. Auf diese Weise wird die Untersuchung auf Basen in so viele Theile zerlegt, als Gruppen in dem zu untersuchenden Körper vertreten sind. In unserem obigen Beispiele haben wir also nach der Gruppentrennung drei Untersuchungsobjecte, von denen wir aber wissen, dass in jedem Einzelnen derselben nur bestimmte Körper (nämlich die der betreffenden Gruppe) vorhanden sein können, während die der andern Gruppen sicher ausgeschlossen sind.

Indem unsere Methode die Trennung der Gruppen zur Basis nimmt, die Specialreactionen so einrichtet, dass in jeder einzelnen Gruppe nur auf deren Glieder Rücksicht genommen wird, also nichts von einer fremden Gruppe als Beimischung brauchen

kann, weil dadurch die Reactionen der zu untersuchenden Gruppe gestört werden könnten, wird verlangt, dass diese Trennung der Gruppen eine vollständige sei, d. h. dass jede einzelne Gruppe rein, frei von den Bestandtheilen der übrigen Gruppen abgeschieden werde. Ein Beispiel wird es klar machen, dass eine solche vollständige Gruppentrennung bei der Analyse complicirt zusammengesetzter Körper unerlässlich ist. Wir hätten einen Körper zu analysiren, der Kupfer, Wismuth und Eisen enthält. Nach dem bereits erörterten Principe scheiden wir zuerst aus der sauren Lösung mittelst Schwefelwasserstoff Kupfer und Wismuth zusammen ab und trennen von den Sulfiden der beiden Metalle die Lösung, welche noch Eisen enthält, durch Filtration. Entfernen wir diese Eisenlösung von den beiden Sulfiden nicht vollständig, so werden sie damit verunreinigt sein und es wird bei der weiteren Untersuchung eine Störung eintreten, über die man ohne nochmalige exacte Trennung nicht hinwegkommt. Wird nämlich Kupfersulfid und Wismuthsulfid in Salpetersäure gelöst, so geht auch das Eisen in die Lösung. Bei der Specialprüfung auf die Metalle der I. Gruppe wird mit Ammoniak auf Wismuth geprüft, welches als weisses Wismuthhydroxyd gefällt wird: man erwartet also bei Gegenwart von Wismuth einen weissen Niederschlag. Da Eisen in der Lösung ist, wird dasselbe als ein rostfarbener Niederschlag (Eisenoxydhydrat) gefällt, mengt sich dem Wismuthniederschlage bei und man erhält dadurch eine Erscheinung, die nicht vorgesehen war und daher nicht richtig gedeutet werden kann. Dieses Beispiel lehrt, wie man wird vorgehen müssen, um eine vollständige Trennung der Gruppen zu erzielen. Aus der Lösung des zu untersuchenden Körpers muss durch das erste Gruppenreagens, nämlich durch Schwefelwasserstoff alles gefällt werden, was der I. und II. Gruppe angehört, es muss also in die Lösung so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet werden, bis derselbe im Ueberschusse vorhanden ist. Dann wird das vom Niederschlage getrennte Filtrat nichts mehr von den Körpern der I. und II. Gruppe enthalten. Um den durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag der I. und II. Gruppe, zwischen dessen Theilchen sich die Lösung der III., IV. und V. Gruppe befindet, von den Körpern dieser letzten drei Gruppen zu reinigen, muss derselbe sorgfältig mit Wasser gewaschen werden, welches die Lösung der letztgenannten Körper verdrängt.

Es kommt also bei der Trennung der Gruppen alles darauf an, einerseits durch die Gruppenreagentien die Gruppen vollständig zu fällen und anderseits die einzelnen Gruppenniederschläge durch Auswaschen mit Wasser vollständig von den anhaftenden Lösungen der noch nicht gefällten Körper zu reinigen.

Die Anwendung der dargelegten Grundsätze geschieht in folgender Weise:

A. Untersuchung auf Basen.

1. Trennung der Gruppen.

Man prüft die zu untersuchende Lösung mit dem Lakmuspapier und säuert dieselbe, wenn sie nicht schon sauer ist, durch Zusatz von der eben ausreichenden Menge Salzsäure oder Salpetersäure an, wozu in der Regel einige Tropfen genügen. Eine Probe dieser Lösung wird mit viel Schwefelwasserstoffwasser versetzt und umgeschüttelt. Entsteht durch den Schwefelwasserstoff ein gefärbter, flockiger Niederschlag (nicht blos eine milchige Trübung[1]), so ist die erste oder zweite Gruppe oder es sind beide vertreten; entsteht durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag, so fehlen die Körper dieser beiden Gruppen und dann prüft man sofort weiter, ob die Gruppen III, IV und V vorhanden sind.

Hat die Probe mit Schwefelwasserstoff die Anwesenheit der I. oder II. Gruppe ergeben, so leitet man in die ganze Menge der verdünnten, sauren Lösung, die man zur Prüfung auf Basen verwenden will, Schwefelwasserstoffgas ein und prüft von Zeit zu Zeit, ob die Fällung durch dieses Reagens bereits eine vollständige ist, indem man eine Probe der durch den Niederschlag getrübten Flüssigkeit filtrirt und das klare Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. So lange man bei dieser Prüfung in dem Filtrate einen Niederschlag erhält, muss das Einleiten des Schwefelwasserstoffes fortgesetzt werden; erst dann, wenn das Filtrat keinen Niederschlag mehr gibt, ist die Fällung der I. und II. Gruppe beendet und es wird daher nicht weiter Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Man trennt nunmehr den durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag von der Flüssigkeit durch Filtration. Das Filtrat wird zur Untersuchung auf die III., IV. und V. Gruppe reservirt, der Niederschlag aber sofort auf dem Filter gut ausgewaschen. Zum Auswaschen nimmt man in diesem Falle Wasser, dem (um die Oxydation der Schwefelmetalle und somit deren Umwandlung in Sulfate zu verhindern) eine geringe Menge von Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt wird.

Von dem ausgewaschenen noch feuchtem Niederschlage wird eine kleine Probe in einer Eprouvette mit Schwefelammonium übergossen und darauf gelinde erwärmt.

Löst sich der Niederschlag im Schwefelammonium vollständig auf, so können nur Körper der II. Gruppe vorhanden sein; wenn

---

[1]) Eine milchige Trübung deutet auf ausgeschiedenen Schwefel und kann durch das Vorhandensein von Eisenoxydsalzen, Chromsäure oder andern, den Schwefelwasserstoff zersetzenden Oxydationsmitteln herrühren, welche im weiteren Verlaufe der Untersuchung aufgefunden werden. Es wird also hier die Ausscheidung von Schwefel vorläufig nicht weiter berücksichtigt.

dagegen eine solche Lösung nicht erfolgt, so sind zwei Fälle möglich: entweder hat das Schwefelammonium nichts, oder nur einen Theil gelöst. Das bei der Prüfung mit Schwefelammonium ungelöst bleibende weist jedenfalls auf Körper der I. Gruppe hin, es bleibt aber noch zu untersuchen, ob das Schwefelammonium etwas aufgelöst hat. Zu diesem Zwecke wird die mit Schwefelammonium behandelte Probe auf ein Filter gebracht und das klare Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt: entsteht dadurch ein gefärbter, flockiger Niederschlag, so ist die II. Gruppe nachgewiesen.[1])

Besteht nach dieser Prüfung der durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachte Niederschlag nur aus Körpern der I. Gruppe, so ist er direct nach den Specialreactionen, welche für die I. Gruppe gelten, zu untersuchen (siehe Seite 22).

Besteht dieser Niederschlag nur aus den Sulfiden der II. Gruppe, so wird er nach den betreffenden Specialreactionen dieser Gruppe weiter untersucht (siehe Seite 24).

Wenn dagegen beide Gruppen (I. und II.) nachgewiesen sind, so wird der Niederschlag in einem Becherglase mit Wasser und Schwefelammonium übergossen, dann durch einige Minuten gelinde erwärmt und durch eine Viertelstunde der Einwirkung des Schwefelammoniums überlassen (dabei geht die II. Gruppe in Lösung, die I. Gruppe bleibt ungelöst). Hierauf bringt man den Niederschlag der I. Gruppe auf ein Filter und wäscht ihn mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt werden, gut aus. Der Niederschlag wird nach den Specialreactionen der I. Gruppe (siehe Seite 22), das Filtrat nach jenen der II. Gruppe (siehe Seite 24) weiter verarbeitet.

Das nach der Ausfällung und Trennung der I. und II. Gruppe erhaltene Filtrat wird zunächst geprüft, ob es überhaupt noch etwas von der III., IV. und V. Gruppe gelöst enthält, indem man eine Probe auf dem reinen Platinblech verdampft. Bleibt kein Rückstand, so ist auf die letzten drei Gruppen keine Rücksicht zu nehmen, bleibt aber ein Rückstand, so hat man die Flüssigkeit auf diese drei Gruppen weiter zu untersuchen.

Man versetzt zunächst eine Probe dieser Flüssigkeit mit Chlorammonium, neutralisirt dann mit Ammoniak und fügt endlich (ohne Rücksicht darauf zu nehmen, ob Ammoniak einen Niederschlag hervorgebracht hat oder nicht) Schwefelammonium hinzu. Entsteht kein Niederschlag, so ist die III. Gruppe nicht vertreten und man kann sofort zur Prüfung auf die IV. Gruppe übergehen: entsteht jedoch ein Niederschlag, so ist die ganze Flüssigkeit in

[1]) Wenn bei dieser Probe die Flüssigkeit sich nur milchig trübt, ohne bald einen gefärbten, flockigen Niederschlag abzuscheiden, so ist die II. Gruppe ausgeschlossen. Die milchige Trübung rührt von sehr fein vertheiltem Schwefel her, welcher sich bei der Zersetzung der im Schwefelammonium enthaltenen Polysulfide abscheidet.

der angegebenen Weise mit Chlorammonium, Ammoniak und Schwefelammonium zu behandeln, und zwar ist so viel Schwefelammonium zuzusetzen, dass dasselbe im Ueberschusse vorhanden ist, was man daraus erkennt, dass nach dem Abscheiden des Niederschlages in der klaren, darüber stehenden Flüssigkeit ein Tropfen Schwefelammonium keinen Niederschlag mehr erzeugt. Der durch Schwefelammonium hervorgebrachte Niederschlag wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und auf dem Filter mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt werden, gut ausgewaschen; er wird sodann nach den Specialreactionen der III. Gruppe untersucht (siehe Seite 27).

Das Filtrat von dem durch Schwefelammonium gefällten Niederschlage wird zunächst durch Verdampfen auf dem Platinblech geprüft: bleibt beim Verdampfen und nachherigen Glühen kein Rückstand, so ist nichts von der IV. und V. Gruppe vorhanden; im entgegengesetzten Falle aber, wenn nämlich ein Rückstand auf dem Platinbleche bleibt, ist auf die IV. und V. Gruppe weiter zu untersuchen. Es wird dann, um das im Ueberschusse zugesetzte Schwefelammonium zu zerstören, die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt und so lange gekocht, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. In der Regel scheidet sich beim Kochen fein vertheilter Schwefel aus, der von der Zersetzung des Schwefelammoniums herrührt, dieser wird abfiltrirt. Von dem klaren Filtrate neutralisirt man eine Probe mit Ammoniak und versetzt darauf mit kohlensaurem Ammon: entsteht kein Niederschlag, so ist die IV. Gruppe nicht vorhanden und man kann sofort nach den Specialreactionen der V. Gruppe (siehe Seite 33) weiter untersuchen, Wenn aber durch kohlensaures Ammon die Gegenwart der IV. Gruppe erwiesen ist, so wird die gesammte Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und mit kohlensaurem Ammon vollständig ausgefällt. Der durch Filtration von der Flüssigkeit getrennte und mit Wasser gut gewaschene Niederschlag wird nach den Specialreactionen der IV. Gruppe (siehe Seite 32) untersucht; das Filtrat aber, wenn es beim Verdampfen am Platinblech und Glühen des Abdampfrückstandes einen festen Körper hinterlässt, auf die Körper der V. Gruppe geprüft (siehe Seite 33); wenn es nichts hinterlässt, so kann von den Körpern der V. Gruppe nur Ammoniak anwesend sein, welches in der ursprünglichen Substanz gesucht werden muss.

2. Special-Reactionen.

I. Gruppe.

(Quecksilber, Silber, Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium.)

Der gut ausgewaschene, noch feuchte Niederschlag wird mit Hilfe eines Glasstabes oder eines Porcellanspatels vom Filter sorgfältig abgelöst und in eine kleine Porcellanschale gebracht: man übergiesst ihn mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen

Wasser verdünnt ist und erhitzt zum Kochen. Die Schwefelmetalle werden (mit Ausnahme des Schwefelquecksilbers) durch die Salpetersäure in der Kochhitze oxydirt und zum Theil in Sulfate, zum Theil in Nitrate verwandelt. Die Reaction ist als beendet anzusehen, wenn die Entwicklung rothbrauner Dämpfe aufgehört hat. [1])

Bei dieser Behandlung mit verdünnter Salpetersäure können sich unlöslich abscheiden: Schwefel (von den zersetzten Metallsulfiden), schwefelsaures Blei und Schwefelquecksilber. Man filtrirt das in Salpetersäure unlöslich gebliebene ab, wäscht mit Wasser gut aus und prüft, wie folgt:

1. Eine Probe wird auf einem Porcellanplättchen stark erhitzt: Schwefel und Schwefelquecksilber verflüchtigen sich: bleibt daher ein Rückstand, so ist derselbe schwefelsaures Blei und deutet demgemäss auf *Blei*.

2. Eine zweite Probe wird mit wasserfreiem kohlensauren Natron in einer Reibschale innig gemengt und das Gemenge darauf in einem kleinen Glaskölbchen (siehe Fig. 1, Seite 3) erhitzt; zeigen sich in dem Halse des Kölbchens (entweder mit freiem Auge oder mit Hilfe einer Loupe wahrnehmbare) kleine Metalltröpfchen, so ist *Quecksilber* vorhanden. [2])

Die salpetersaure Lösung, welche von dem in der Salpetersäure Ungelösten abfiltrirt ist, wird mit verdünnter Schwefelsäure geprüft: entsteht ein weisser Niederschlag (schwefelsaures Blei), so ist *Blei* [3]) zugegen. In diesem Falle wird durch genügenden Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Blei vollständig ausgefällt und das abgeschiedene schwefelsaure Blei (das man noch mit Hilfe des Löthrohres oder der Flammenreactionen prüfen kann) abfiltrirt.

Das klare Filtrat wird mit Salzsäure geprüft: ein weisser käsiger Niederschlag (Chlorsilber) deutet auf *Silber*. [4]) Bei Anwesenheit von Silber wird dasselbe mit Salzsäure vollständig ausgefällt und abfiltrirt.

Das Filtrat vom Chlorsilber versetzt man mit Ammoniak: wird die Flüssigkeit dunkelblau (von einer Cupri-Ammoniak-Verbindung herrührend), so beweist diese Erscheinung die Gegenwart von *Kupfer*.

Entsteht durch Ammoniak ein weisser Niederschlag (Wismuthhydroxyd), den man auch bei Anwesenheit von Kupfer in der dunkelblauen Flüssigkeit recht gut wahrnehmen kann, so ist *Wismuth* [5]) vorhanden.

---

[1]) Die Erklärung des chemischen Processes siehe Seite 41.

[2]) Siehe Seite 41.

[3]) Siehe Seite 41.

[4]) Siehe Seite 41.

[5]) Dieser durch Ammoniak entstandene Niederschlag wird zweckmässig noch durch eine der zwei folgenden, bestätigenden Reactionen auf Wismuth geprüft:

Die vom Wismuthniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, oder wenn Wismuth nicht vorhanden, die unfiltrirte mit Ammoniak versetzte Lösung wird noch auf Cadmium geprüft.

Ist die Lösung farblos, also kein Kupfer vorhanden, so setzt man Schwefelwasserstoffwasser zu: ein gelber Niederschlag (Schwefelcadmium) deutet auf *Cadmium*.

Ist aber die Lösung kupferhaltig, also dunkelblau, so wird Cyankaliumlösung bis zur Entfärbung und darauf Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt. Bei Gegenwart von *Cadmium* entsteht der charakteristische gelbe Niederschlag von Schwefelcadmium.

II. Gruppe.

(Arsen, Antimon, Zinn.)

Besteht der durch Schwefelwasserstoff aus der zu untersuchenden Lösung gefällte Niederschlag nur aus Schwefelmetallen der II. Gruppe, so ist er nach den Specialreactionen dieser Gruppe ohne Weiters zu prüfen; musste aber eine Trennung der I. und II. Gruppe durch Schwefelammonium vorgenommen werden, so erhält man die Schwefelmetalle der II. Gruppe zunächst in Lösung, aus der sie durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt werden müssen. [1]) Der bei diesem Ansäuern sich ausscheidende Niederschlag ist zu waschen und nach den folgenden Specialreactionen zu prüfen.

Der Niederschlag wird vor Allem in gelinder Wärme getrocknet. Eine kleine Probe des trockenen Niederschlages erhitzt man auf einem Porcellanplättchen zum Glühen; verflüchtigt sich alles, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, so kann nur *Arsen* vorhanden sein, da Schwefelarsen leicht flüchtig ist, während Schwefelantimon und Schwefelzinn sich nicht verflüchtigen. Für das Arsen wird noch die folgende bestätigende Reaction vorgenommen: Eine kleine Menge des trockenen Niederschlages wird mit wasserfreiem kohlensauren Natrium und Cyankalium innig zusammengerieben, diese Mischung sodann in einem Porcellanschälchen über einer kleinen Flamme vorsichtig getrocknet und das trockene Pulver in einem kleinen Glaskölbchen (siehe Fig. 1, Seite 3) erhitzt.

---

1. Eine Probe des auf dem Filter mit Wasser gut gewaschenen Niederschlages wird in einer Eprouvette in einem Tröpfchen Salpetersäure gelöst, hierauf ein Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt und dann mit viel Wasser verdünnt. Ist Wismuth vorhanden, so tritt beim Verdünnen eine intensive Trübung (von Wismuthoxychlorid) ein.

2. Eine Probe des ausgewaschenen Niederschlages löst man in einem Tröpfchen Salpetersäure, setzt einige Krystalle von Zinnchlorür zu und, nachdem sich dieses gelöst hat, Kalilauge oder Natronlauge in grossem Ueberschuss. Wenn Wismuth zugegen ist, so entsteht ein schwarzer Niederschlag (von Wismuthoxydul). Ueber die chemischen Processe bei diesen Reactionen siehe Seite 41.

[1]) Siehe Seite 40.

Es muss sich im Halse des Kölbchens ein zusammenhängender, glänzender Metallspiegel *(Arsenspiegel)* abscheiden. [1])

Ist der Niederschlag der II. Gruppe nicht vollständig flüchtig, so hat man auch auf Antimon und Zinn Rücksicht zu nehmen. Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn führt man am zweckmässigsten in folgender Weise aus:

Der möglichst sorgfältig gewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit ungefähr seinem doppelten Gewichte von wasserfreiem, kohlensauren Natron und ebensoviel salpetersaurem Natron innig gemengt und dieses Gemenge wird in kleinen Portionen in geschmolzenes salpetersaures Natron eingetragen, welches in einem Porcellantiegel durch einen Bunsen'schen Brenner oder durch eine Weingeistlampe erhitzt wird. Es wird von dem Gemenge erst dann eine neue Portion eingetragen, wenn die durch das Eintragen der früheren Portion bewirkte heftige Reaction (Verpuffung und Aufschäumen) vorüber ist. Würde man zu rasch die zu oxydirenden Sulfide der II. Gruppe in den schmelzenden Salpeter eintragen, so könnte die Masse in dem Tiegel überschäumen oder wohl gar herausgeschleudert werden. Hat man alles eingetragen und ist die Reaction beendet, fliesst also die geschmolzene Masse im Tiegel ruhig, so giesst man dieselbe auf einen reinen Porcellanscherben aus und lässt erkalten. Nach dem Erkalten wird die harte Masse in der Reibschale fein zerrieben und mit Wasser übergossen. [2]) Wenn sich die Körner der Schmelze gelöst haben und nur mehr ein feiner, mit dem Pistill unfühlbarer Niederschlag ungelöst ist, bringt man das Ganze auf ein Filter und wäscht, nachdem die Flüssigkeit abgetropft ist, zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem Weingeist aus. Das erste Filtrat (die Waschwässer werden beseitigt) dient zur Prüfung auf Arsen, der auf dem Filter bleibende Niederschlag zur Prüfung auf Antimon und Zinn.

Die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit [3]) wird mit Salpeter-

---

[1]) Siehe Seite 42.

[2]) Durch das Schmelzen der Sulfide der II. Gruppe mit Natronsalpeter und Soda erfolgt Oxydation, wobei die einzelnen Elemente in ihre höchsten Oxydationsstufen übergeführt werden. Aus dem Schwefel resultirt schwefelsaures Natron, aus dem Arsen arsensaures Natron, aus dem Antimon antimonsaures Natron, endlich aus dem Zinn Zinnoxyd. Der Salpeter, welcher zur Oxydation Sauerstoff hergibt, geht in salpetrigsaures Natron über. Da arsensaures Natron im Wasser leicht löslich ist, während antimonsaures Natron und Zinnoxyd sich in Wasser kaum lösen, so ist die Möglichkeit der Trennung durch Behandeln der Schmelze mit Wasser gegeben.

[3]) Diese Flüssigkeit enthält das Arsen als arsensaures Natron, sie enthält ferner unverändertes kohlensaures und salpetersaures Natron, schwefelsaures Natron, welches aus dem Schwefel der Metallsulfide entstanden ist, endlich salpetrigsaures Natron, das von dem zur

säure angesäuert (wobei unter Aufbrausen Kohlensäure und salpetrige Säure entweichen), erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, dann mit salpetersaurem Silber versetzt und schliesslich durch vorsichtigen, tropfenweisen Zusatz von Ammoniak neutralisirt. Entsteht ein rothbrauner Niederschlag von arsensaurem Silber, so ist A r s e n vorhanden.[1])

Entsteht in der mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit beim Zusatze des salpetersauren Silbers eine weisse Trübung oder ein weisser flockiger Niederschlag, so muss filtrirt werden und erst das klare Filtrat ist mit Ammoniak vorsichtig zu neutralisiren. Die erwähnte Trübung, resp. der weisse flockige Niederschlag, rühren von Chlorsilber her, welches aus dem in der Schmelze enthaltenen Chlornatrium entstand: dieses Chlornatrium war entweder in den zur Verpuffung verwendeten Reagentien (Soda, Salpeter) enthalten, oder es entstand, wenn der Niederschlag der II. Gruppe nicht sorgfältig ausgewaschen war, aus den in demselben enthaltenen Chloriden.

Der im Wasser unlösliche Theil der Schmelze wird nach dem sorgfältigen Auswaschen sammt dem Filter, auf dem er sich befindet, in einen Porcellantiegel gebracht und in diesem anfangs durch gelindes Erwärmen getrocknet, später bei gesteigerter Hitze so lange geglüht, bis das Filterpapier vollständig eingeäschert ist, also bis der Tiegelinhalt weiss aussieht. Nunmehr bringt man in den Tiegel Cyankalium und unterhält dasselbe, nachdem es geschmolzen, durch andauerndes Erhitzen, einige Minuten flüssig, worauf man den Tiegel erkalten lässt.[2]) Den erkalteten Tiegel füllt man mit Wasser an und rührt in demselben mit einem Glasstabe so lange um, bis die geschmolzene Masse vom Wasser gelöst ist; darauf bleibt der Tiegel einige Minuten ruhig stehen, damit das in Form von kleinen Kügelchen und Flitterchen reducirte Metall sich zu Boden setzen kann. Ist dies geschehen, so giesst man die klare Flüssigkeit ab und wäscht nun einigemale das Metall im Tiegel durch Decantation mit Wasser. Nachdem das letzte Waschwasser aus dem Tiegel entfernt ist, übergiesst man in dem Tiegel selbst das Metall mit concentrirter Salzsäure und erwärmt gelinde. Löst sich das Metall in der Salzsäure (unter Gasentwicklung) vollständig auf, so kann nur Z i n n zugegen sein:

Oxydation der Sulfide verbrauchten Salpeter herrührt. Die Arsensäure soll durch Zusatz von salpetersaurem Silber als rothbrauner Niederschlag (arsensaures Silber) abgeschieden werden; damit nun das kohlensaure und salpetrigsaure Natron, welche mit Silbernitrat auch (allerdings ungefärbte) Niederschläge liefern, die Reaction nicht stören, zersetzt man sie vor dem Zusatz der Silberlösung durch Salpetersäure, wodurch sie unter Entweichen von Kohlensäure und salpetriger Säure in salpetersaures Natron übergehen.

[1]) Siehe Seite 42.

[2]) Ueber den chemischen Process siehe Seite 42.

dieses löst sich nämlich in der Salzsäure zu Zinnchlorür auf und die Lösung gibt auf Zusatz von viel Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag [1]) (bestehend aus Quecksilberchlorür oder Calomel).

Erfolgt beim Erwärmen mit Salzsäure nicht vollständige Lösung, bleibt also ein Rückstand, so wird die Lösung abgegossen, filtrirt und mit Quecksilberchlorid auf Zinn geprüft, die unlöslichen Metallpartikelchen werden mit Wasser gewaschen, dann mit einigen Tropfen Königswasser übergossen und bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die mit Wasser verdünnte Lösung gibt auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser den charakteristischen orangefarbenen Niederschlag von Schwefelantimon, wenn Antimon zugegen ist.

III. Gruppe. [2])

(Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink, und wenn Borsäure oder Phosphorsäure zugegen ist, auch Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium.)

Der durch Schwefelammonium erzeugte Niederschlag kann ausser den Metallen, welche wir schon früher bei I. zur III. Gruppe rechneten, nämlich Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Aluminium, Mangan und Zink, auch noch die phosphorsauren oder borsauren Verbindungen der Metalle: Calcium, Strontium, Baryum und Magnesium enthalten, weil diese Verbindungen aus ihren sauren Auflösungen beim Neutralisiren mit Ammoniak gefällt werden. Sind nun Borsäure oder Phosphorsäure einerseits, Metalle der alkalischen Erden anderseits in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so wird die letztere in einer Säure gelöst werden müssen, und sobald man zur Abscheidung der III. Gruppe gelangt, wo mit Ammoniak neutralisirt werden muss, bevor man Schwefelammonium zusetzt, werden die phosphorsauren und borsauren Verbindungen gefällt.

Der ausgewaschene, noch feuchte Niederschlag wird vom Filter entfernt, in ein Becherglas gebracht und mit verdünnter Salzsäure übergossen, welche man, wenn nicht bald vollständige Lösung erfolgt, etwa 1/4 Stunde einwirken lässt. [3]) Löst sich der Niederschlag in der Salzsäure bis auf etwas fein vertheilten, farblosen Schwefel auf, so sind Kobalt und Nickel ausgeschlossen und die Lösung kann sofort auf die anderen Metalle der III. Gruppe

---

[1]) Siehe Seite 42.

[2]) Die Färbung des Niederschlages der III. Gruppe gibt wichtige Anhaltspunkte für dessen weitere Untersuchung:

1. Ist der Niederschlag schwarz, so können alle Metalle dieser Gruppe vorhanden sein.

2. Ist der Niederschlag weiss, so können nur Zink, Aluminium und die Phosphate, resp. Borate, der alkalischen Erden vorhanden sein.

3. Ist der Niederschlag fleischfarben oder grünlich, so kommen ausser den bei 2. genannten noch Chrom und Mangan in Betracht.

[3]) Siehe Seite 42.

geprüft werden; hinterlässt aber die Salzsäure einen schwarzen unlöslichen Rückstand, so kann Kobalt und Nickel anwesend sein. Dieser unlösliche Rückstand wird abfiltrirt, mit Wasser auf dem Filter gewaschen und in folgender Weise auf Kobalt und Nickel [1]) geprüft:

Eine kleine Probe des Niederschlages wird in einer klaren Boraxperle erhitzt, bis die geschmolzene Perle ein homogenes Aussehen angenommen hat. Ist die erkaltete Perle schön blau gefärbt, so beweist dies die Anwesenheit des Kobalt. Ist die Perle nicht blau, so kann nur Nickel vorhanden sein. In diesem Falle wird der Niederschlag in einigen Tropfen Königswasser gelöst, die Lösung bei gelinder Wärme zur Trockene verdampft, der Abdampfrückstand in wenigen Tropfen Wasser gelöst und diese Lösung mit Kalilauge versetzt. Bei Gegenwart von Nickel entsteht ein lichtgrüner (apfelgrüner) Niederschlag (Nickeloxydulhydrat). Ist die Kobaltreaction in der Boraxperle eingetreten, so hat man in dem Reste des Niederschlages noch auf Nickel zu untersuchen, und dies geschieht, indem man die beiden Metalle von einander trennt. Zu diesem Behufe wird der Niederschlag in einigen Tropfen Königswasser gelöst, die Lösung bei gelinder Wärme bis auf einen sehr geringen Rest verdampft, dieser in wenigen Tropfen Wasser gelöst, die Lösung mit Kalilauge bis zur neutralen Reaction, sodann mit salpetrigsaurem Kalium und Essigsäure versetzt. Bei Anwesenheit von Kobalt entsteht ein schön gelb gefärbter Niederschlag (salpetrigsaures Kobaltoxydkali). Nach etwa 12 Stunden ist die Abscheidung des Kobalts vollständig erfolgt; nunmehr filtrirt man den gelben Niederschlag ab [2]), prüft im Filtrate durch neuerlichen Zusatz von salpetrigsaurem Kali und Essigsäure, ob alles Kobalt gefällt ist, und wenn dies der Fall, setzt man zu dem Filtrate Kalilauge, welche bei Gegenwart von Nickel den für dasselbe charakteristischen lichtgrünen Niederschlag erzeugt. [3])

---

[1]) Ein Hinweis auf die Anwesenheit des Nickels ist gegeben durch die braune Färbung, welche das Filtrat von dem durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlage besitzt. Es löst sich nämlich eine Spur Schwefelnickel in dem Ueberschusse des zugesetzten Schwefelammoniums auf und ertheilt demselben eine intensiv braune Farbe.

[2]) Diesen Niederschlag kann man noch einmal in der Boraxperle prüfen, er muss dieselbe blau färben.

[3]) Ein charakteristisches Reagens für Nickel ist das Kaliumsulfocarbonat. Wird dasselbe zu einer ziemlich concentrirten, mit Ammoniak alkalisch gemachten Nickellösung zugesetzt, so entsteht eine tief braunrothe, im auffallenden Lichte fast schwarz erscheinende Flüssigkeit; sehr verdünnte Nickellösungen werden auf Zusatz dieses Reagens schön rosenroth gefärbt. Das für diese Reaction erforderliche Kaliumsulfocarbonat bereitet man in folgender Weise: Von einer 5procentigen Aetzkalilösung wird eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff

Die vom Schwefelkobalt und Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit, oder, wenn Kobalt und Nickel nicht zugegen sind, die salzsaure Lösung des Niederschlages der III. Gruppe wird, je nachdem Phosphorsäure und Borsäure vorhanden sind oder fehlen, nach den unter *a* und *b* beschriebenen Methoden untersucht. Um die Arbeit nicht unnütz zu erschweren, ist es daher nöthig, in der durch Schwefelwasserstoff von den Metallen der I. und II. Gruppe befreiten Flüssigkeit vor Allem Borsäure und Phosphorsäure zu suchen (nach den in dem Absatze über die Prüfung auf Säuren Seite 38 gegebenen Vorschriften).

a) Wenn Phosphorsäure und Borsäure fehlen, wird die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und dann so lange mit Salpetersäure tropfenweise versetzt, bis keine vorübergehende Braunfärbung mehr erfolgt, die Flüssigkeit vielmehr rein gelb geworden ist.[1] Die noch heisse Flüssigkeit wird mit Kalilauge im Ueberschusse versetzt und einige Minuten lang gekocht[2]: hierauf werden Niederschlag und Flüssigkeit durch Filtration von einander getrennt und der Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen.

Der Niederschlag kann Eisen, Mangan und Chrom, das Filtrat Aluminium und Zink enthalten, sie sind, wie folgt, zu prüfen:

Ein Theilchen des Niederschlages löst man in verdünnter Salzsäure und prüft die Hälfte der Lösnng mit einem Tropfen von Ferrocyankalinmlösung (gelbes Blutlaugensalz), die andere Hälfte mit Schwefelcyankalium (Rhodankalium). Bei Gegenwart von E i s e n erzeugt gelbes Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag[3] (Berlinerblau), Rhodankalium eine rothe Färbung.

Eine zweite Probe des Niederschlages wird mit trockenem kohlensauren Natron und Natronsalpeter zusammengeschmolzen.

---

gesättigt, sodann mit der andern Hälfte vermischt und die so erhaltene Lösnng mit $^1/_{25}$ Volumen Schwefelkohlenstoff längere Zeit erwärmt. Die wässerige, orangegelb gefärbte Flüssigkeit, welche das fragliche Reagens repräsentirt, wird vom ungelösten Schwefelkohlenstoff abgegossen und in gut verschliessbaren Flaschen für den Gebrauch aufbewahrt.

[1]) Die Behandlung mit Salpetersäure bezweckt die Ueberführung des Eisenoxydulsalzes in Eisenoxydsalz; über den dabei stattfindenden chemischen Process siehe Seite 42.

[2]) Kalilauge fällt aus den Salzen des Chromoxydes bei gewöhnlicher Temperatur Chromhydroxyd, Ueberschuss von Kali löst dieses bei gewöhnlicher Temperatur auf. Kocht man eine solche alkalische Lösung des Chromhydroxydes, so scheidet es sich wieder aus; dadurch ist die Trennung von Zink und Aluminium möglich, deren Hydroxyde sowohl in kalter, als in kochender Kalilauge löslich sind.

[3]) Siehe Seite 43.

Ist die Schmelze citronengelb gefärbt, so ist Chrom vorhanden; die wässrige Auflösung der Schmelze gibt dann nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag (chromsaures Blei).

Ist die Schmelze blaugrün, so ist sicher Mangan zugegen (die blaugrüne Farbe rührt vom mangansauren Natron her), möglicherweise auch Chrom. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, wenn nöthig filtrirt, mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Blei versetzt, entsteht ein gelber Niederschlag, so beweist dieser die Anwesenheit von Chrom. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte rothe Flüssigkeit, welche übermangansaures Natron enthält, wird auf Zusatz von Oxalsäure in der Wärme entfärbt, indem die Uebermangansäure durch die Oxalsäure zu farblosem Manganoxydul reducirt wird.[1])

Das alkalische Filtrat, welches Aluminium und Zink enthalten kann, wird in zwei Theile getheilt.

Einen Theil desselben versetzt man mit wenig Schwefelwasserstoffwasser: entsteht ein weisser Niederschlag (Schwefelzink), so ist Zink nachgewiesen.[2])

Den zweiten Theil versetzt man mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, sodann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und erwärmt zum Kochen. Bei Gegenwart von Aluminium entsteht ein farbloser flockiger Niederschlag[3]) (Aluminiumhydroxyd).

b) Wenn Phosphorsäure und Borsäure zugegen sind, wird die Flüssigkeit vor Allem durch Abdampfen auf ein geringes Volumen gebracht. Eine Probe dieser concentrirten Flüssigkeit versetzt man mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure: entsteht kein Niederschlag, so sind hier Baryum und Strontium, sowie grössere Mengen von Calcium ausgeschlossen und man geht zur Prüfung auf Eisen, Mangan etc. über; entsteht aber ein Niederschlag, so ist die ganze Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen so lange zu versetzen, bis auf erneuten Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, mit weingeisthaltigem Wasser gewaschen und zur Untersuchung auf die Metalle der IV. Gruppe nach der Seite 32 enthaltenen Anmerkung reservirt. Das Filtrat wird bis auf einen kleinen Rest verdampft und dieser mit Salpetersäure behufs Oxydation des Eisenoxyduls gekocht. Eine Probe dieser Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser und setzt Ferrocyankalium zu: entsteht ein blauer Niederschlag, so ist Eisen zugegen. Den Rest der Flüssigkeit versetzt man so lange mit Eisenchlorid, bis eine derselben entnommene Probe, auf einem Uhrglase mit Ammoniak versetzt, einen rostfarbenen Niederschlag liefert, dann neutralisirt man die freie Säure durch tropfenweisen

---

[1]) Siehe Seite 43.
[2]) Siehe Seite 43.
[3]) Siehe Seite 43.

Zusatz von Kalilauge (bis eben eine bleibende Trübung sich zeigt), setzt aufgeschlämmten kohlensauren Baryt im Ueberschusse zu und rührt die Flüssigkeit anhaltend um. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen; er ist auf Aluminium und Chrom zu prüfen, in dem Filtrat können Mangan, Zink, Calcium und Magnesium enthalten sein. [1])

Der Niederschlag wird mit Kalilauge gekocht, die Flüssigkeit von dem Ungelösten abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, mit Ammoniak alkalisch gemacht und gekocht, ein farbloser, flockiger Niederschlag deutet auf Aluminium.

Das in der Kalilauge unlöslich Gebliebene wird getrocknet, hierauf mit Soda und Salpeter geschmolzen; ist die Schmelze citronengelb, so ist schon dadurch die Gegenwart von Chrom bewiesen. Zur weiteren Ueberzeugung wird die Schmelze in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Blei versetzt; bei Gegenwart von Chrom muss ein gelber Niederschlag entstehen.

Die auf Mangan, Zink, Calcium und Magnesium zu prüfende Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und zur Entfernung der gelösten Kohlensäure einige Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten wird Ammoniak und Schwefelammonium zugesetzt; entsteht kein Niederschlag, so fehlen Mangan und Zink und man kann sofort zur Prüfung auf Calcium und Magnesium übergehen. Entsteht aber ein Niederschlag, so ist derselbe abzufiltriren, mit Wasser und etwas Schwefelammonium zu waschen und auf Mangan und Zink zu prüfen, während in dem Filtrate Calcium und Magnesium zu suchen sind.

Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und gekocht; entsteht ein anfangs farbloser, bald sich braun färbender Niederschlag, so beweist dieser die Gegenwart von Mangan. [2])

Die von diesem Manganniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser; erzeugt dasselbe einen weissen Niederschlag, so ist Zink zugegen.

---

[1]) Durch die Behandlung der neutralisirten Lösung wird, wenn genug Eisenchlorid vorhanden ist, alle Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd gefällt, daher setzt man so viel Eisenchlorid zu, dass dasselbe sicher im Ueberschusse vorhanden ist, was man an dem aus einer Probe durch Ammoniak entstehenden rostbraunen Niederschlag erkennt. Kohlensaurer Baryt fällt auch Chromoxyd und Aluminiumoxyd, dagegen werden Mangan, Zink, die Metalle der IV. Gruppe und Magnesium durch kohlensauren Baryt nicht gefällt. Ueber den chemischen Vorgang siehe Seite 43.

[2]) Eine Probe dieses Niederschlages, mit Soda in dem Oehr eines Platindrahtes geschmolzen, muss eine nach dem Erkalten blaugrüne Schmelze liefern.

Die auf Calcium und Magnesium zu prüfende Flüssigkeit wird zur Abscheidung des darin gelösten Chlorbaryums (von der Fällung mit kohlensaurem Baryt herrührend) so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis durch weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht: der Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat mit Oxalsäure und Ammoniak versetzt, wodurch vorhandenes Calcium als weisser Niederschlag (oxalsaures Calcium) gefällt wird. Ist durch Oxalsäure kein Niederschlag entstanden, so setzt man phosphorsaures Natron zu: wenn sich aber oxalsaurer Kalk abgeschieden hat, so muss dieser zuerst abfiltrirt werden und erst das Filtrat ist dann mit phosphorsaurem Natron zu versetzen. Erzeugt dieses Reagens einen farblosen, krystallinischen Niederschlag, so ist Magnesium vorhanden.

IV. Gruppe.

Der durch kohlensaures Ammonium erzeugte Niederschlag,[1]) welcher aus kohlensauren Salzen der Metalle der IV. Gruppe besteht, wird auf dem Filter mit so viel verdünnter Salzsäure übergossen, dass er sich vollständig löst. Eine Probe dieser Lösung versetzt man mit Gypslösung; entsteht dadurch selbst nach einigen Minuten kein Niederschlag, so kann nur Calcium zugegen sein und man hat zur Bestätigung eine neue Probe mit Oxalsäure und Ammoniak zu prüfen, es muss ein weisser Niederschlag von oxalsaurem Kalk entstehen. Entsteht durch Gypslösung sogleich ein Niederschlag, so ist sicher Baryum vorhanden; entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, so fehlt Baryum, dagegen ist Strontium vorhanden; natürlich kann in diesen beiden Fällen auch Calcium anwesend sein. Wenn Gypslösung einen Niederschlag hervorgebracht hat, so muss man auf alle drei Metalle der IV. Gruppe in der folgenden Weise prüfen:

---

[1]) Anmerkung. Wenn die zu untersuchende Substanz Phosphorsäure und Borsäure enthält, so können in dem Schwefelammoniumniederschlage Phosphate und Borate der Metalle der IV. Gruppe enthalten sein (siehe Seite 27). Aus der Lösung des Schwefelammoniumniederschlages werden in diesem Falle durch Zusatz von Schwefelsäure die Metalle der IV. Gruppe als Sulfate gefällt (siehe Seite 30). Für die weitere Untersuchung müssen diese Sulfate in kohlensaure Salze umgewandelt werden, und dies geschieht, indem man den gut ausgewaschenen Niederschlag der Sulfate vom Filter in eine Schale bringt, mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron übergiesst und die Flüssigkeit eine Stunde lang, unter zeitweiligem Ersatze des verdampften Wassers, kocht. Der Niederschlag wird dann abfiltrirt, mit Wasser sehr gut gewaschen und vereinigt mit dem durch kohlensaures Ammon erhaltenen Niederschlage oder für sich allein nach den Specialreactionen der IV. Gruppe untersucht. Ueber den chemischen Process bei der Umwandlung der Sulfate in Carbonate siehe Seite 44.

1. *Prüfung auf* ***Calcium.*** Ein Drittel der Lösung des Niederschlages der IV. Gruppe in Salzsäure wird mit einem Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und dann bis zum vollständigen Absetzen des Niederschlages (Baryum- und Strontiumsulfat) hingestellt. Hat sich die Flüssigkeit über dem Niederschlage geklärt, so wird sie abfiltrirt und das klare Filtrat wird mit Oxalsäure und Ammoniak versetzt; ein weisser Niederschlag beweist die Anwesenheit von Calcium.

2. *Prüfung auf* ***Baryum*** *und* ***Strontium.*** Der Rest von der Lösung des Niederschlages der IV. Gruppe in Salzsäure wird in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft. Der trockene Salzrückstand wird fein zerrieben, in eine Eprouvette gebracht, mit Weingeist übergossen und erwärmt. Löst sich im Weingeist alles, so fehlt Baryum (denn Chlorbaryum ist in Weingeist nicht löslich) und in diesem Falle prüft man auf Strontium, indem man die weingeistige Lösung in einer Porzellanschale erwärmt und anzündet. Brennt die Flüssigkeit beim Umrühren mit einem Glasstabe karminroth, so ist Strontium vorhanden. Hinterlässt Weingeist einen unlöslichen Rückstand (Chlorbaryum), so ist dieser abzufiltriren, das Filtrat in der soeben geschilderten Weise auf Strontium zu prüfen; ferner ist der mit Weingeist gewaschene Rückstand in Wasser zu lösen und die Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure zu versetzen. Entsteht durch dieses Reagens sogleich oder nach einiger Zeit und nach heftigem Umschütteln der Flüssigkeit ein farbloser, krystallinischer Niederschlag (Kieselfluorbaryum), so ist Baryum zugegen.

Die Untersuchung der Metalle der IV. Gruppe kann leicht, sicher und rasch mit Hilfe der Spectralanalyse durchgeführt werden. Es eignet sich für diesen Zweck die salzsaure Lösung des Niederschlages der IV. Gruppe direct oder, wenn diese Lösung zu verdünnt ist, besser der beim Abdampfen derselben bleibende Rückstand.

V. Gruppe.

1. *Prüfung auf* ***Ammonium.*** Eine Probe von der zu untersuchenden Substanz übergiesst man auf einem Uhrglase mit Kalilauge. Bei Anwesenheit von Ammoniak tritt sofort dessen charakteristischer Geruch auf, es wird ein über die Flüssigkeit gehaltenes rothes Lakmuspapier blau und ein mit verdünnter Salzsäure benetzter Glasstab erzeugt dichte weisse Nebel, wenn man ihn der auf dem Uhrglase befindlichen Flüssigkeit nähert. [1])

[1]) Es ist selbstverständlich, dass zur Prüfung auf Ammoniak die ursprüngliche Substanz verwendet werden muss, weil ja Ammoniakverbindungen im Laufe der Gruppentrennung in die zu untersuchende Lösung gelangen.

2. *Prüfung auf* **Magnesium.** Eine Probe der Lösung, welche nur Metalle der V. Gruppe enthalten kann, wird mit Chlorammonium, Ammoniak und phosphorsaurem Natron versetzt. Entsteht dabei ein farbloser, krystallinischer Niederschlag (Ammoniummagnesiumphosphat), so rührt derselbe von Magnesium her.

3. *Prüfung auf* **Kalium** *und* **Natrium.** Eine kleine Menge der Flüssigkeit, welche nur Metalle der V. Gruppe enthalten kann, wird in einem Porcellanschälchen zur Trockene verdampft und der Abdampfrückstand dann über freiem Feuer so lange erhitzt, bis keine weissen Dämpfe (Salmiak) entweichen. Nach dem Erkalten des Schälchens giesst man in dasselbe wenige Tropfen Wasser, schwenkt dieselben behufs Lösung der etwa vorhandenen Kalium- und Natriumsalze in der Schale herum und nimmt etwas von dieser Lösung mit dem Oehr eines sorgfältig ausgeglühten Platindrahtes auf, worauf man in der nichtleuchtenden Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners prüft.

Erscheint die Flamme violett und, durch ein blaues Glas oder durch Indigolösung angesehen, purpurroth, so ist Kalium zugegen.

Erscheint die Flamme gelb, so ist Natrium vorhanden, und zwar ist Natrium allein vorhanden, wenn die gelbe Flamme, durch das blaue Glas oder die Indigolösung angesehen, ganz fahl erscheint; ist dagegen die dem freien Auge gelb erscheinende Flamme bei der Beobachtung durch das blaue Glas oder die Indigolösung purpurroth, so sind Kalium und Natrium vorhanden.

B. Untersuchung auf Säuren.

(Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, unterchlorige Säure, Chlorsäure, Chromsäure, Mangansäure, Uebermangansäure, Schwefelsäure, Chlor, Brom, Jod, Phosphorsäure, Borsäure, Salpetersäure.)

Die Untersuchung auf Säuren bildet in der Regel den letzten Theil einer qualitativen Analyse; sie wird erst nach Beendigung der Vorprüfung und der Untersuchung auf Basen (Metalle) vorgenommen, weil die beiden letzteren sehr wichtige Behelfe liefern und die Untersuchung auf die Säuren wesentlich erleichtern. Die Voruntersuchung wird auf das Vorhandensein mancher Säure aufmerksam machen; aus der Kenntniss der vorhandenen Metalle werden sich bestimmte Schlüsse über die Möglichkeit des Vorhandenseins mancher Säuren ziehen lassen.

So z. B. kann die Voruntersuchung auf die Gegenwart der Chlorsäure, des Jods, der Salpetersäure u. s. w. hinweisen. — Hat die Untersuchung die Anwesenheit von Blei, Baryum oder Strontium ergeben und war das Untersuchungsobject in Wasser oder verdünnter Säure löslich, so wird die Untersuchung auf Schwefelsäure überflüssig sein; diese Säure ist unter den angeführten Umständen in dem Untersuchungsobjecte ausgeschlossen, weil die schwefelsauren Salze der genannten Metalle im Wasser

und in verdünnten Säuren unlöslich sind. Wenn das Untersuchungsobject im Wasser löslich ist, diese Lösung neutral reagirt und die Metalle der alkalischen Enden enthält, so wird man weder auf Kohlensäure, noch auf Phosphorsäure prüfen, weil die neutralen Salze, welche aus diesen Säuren und den Metallen der alkalischen Erden bestehen, im Wasser unlöslich sind.

Die zur Bestimmung der Basen mit dem geeigneten Lösungsmittel angefertigte Lösung kann auch zur Prüfung auf einige Säuren verwendet werden, so z. B. kann in der mit Salzsäure bereiteten Lösung anstandslos auf Schwefelsäure und Phosphorsäure reagirt werden; dagegen lässt sich diese Lösung selbstverständlich nicht zur Prüfung auf Chlor benützen. Für gewisse Reactionen müssen aus der Lösung zuerst solche Metalle entfernt werden, welche störend wirken. So z. B. kann in einer Arsensäure enthaltenden Lösung mit Molybdänsäure nicht auf Phosphorsäure und in einer kupferhaltigen Lösung mittelst der Flammenreaction nicht auf Borsäure geprüft werden, weil bei diesen Reactionen Arsensäure und Phosphorsäure einerseits, Borsäure und Kupfer andererseits dieselben Erscheinungen darbieten, daher zu Verwechslungen Veranlassung geben.

Die Untersuchung auf die häufiger vorkommenden, oben aufgezählten Säuren kann nach dem folgenden systematischen Gange vorgenommen werden, unter Berücksichtigung der durch die Voruntersuchung erzielten Hinweise auf eine oder die andere Säure, ferner unter Berücksichtigung der aufgefundenen Metalle und der Löslichkeitsverhältnisse der Salze dieser Metalle, wodurch manche Reactionen erspart werden können.

I. Die zu untersuchende Substanz wird mit verdünnter Salzsäure übergossen.

a) Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt Gasentwicklung. [1])

1. Ist das Gas farblos und geruchlos — K o h l e n s ä u r e. Beim Einleiten des Gases in Kalk- oder Barytwasser entsteht ein weisser Niederschlag (kohlensaurer Kalk, resp. Baryt).

2. Riecht das Gas nach Schwefelwasserstoff — S c h w e f e l w a s s e r s t o f f. Ein mit Bleizuckerlösung getränktes Papier wird von dem Gase gebräunt. Um neben Schwefelwasserstoff auch Kohlensäure nachzuweisen, wird in Kalkwasser eingeleitet; die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffes stört die Kohlensäurereaction nicht.

3. Ist das entwickelte Gas Chlor — u n t e r c h l o r i g e S ä u r e. [2]) Eine wässerige Lösung der zu untersuchenden Substanz entfärbt Indigolösung und bringt in einer Auflösung von Manganchlorür

---

[1]) Siehe Seite 44.

[2]) Siehe Seite 44.

oder Mangansulfat auf Zusatz von Kalilauge einen braunen Niederschlag (Manganhyperoxyd) hervor. [1])

b) Verdünnte Salzsäure bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Gasentwicklung. Man versetzt eine neue Probe mit concentrirter Salzsäure und erwärmt; erfolgt Entwicklung von Chlor [2]), so muss man auf Mangansäure, Uebermangansäure, Chromsäure und Chlorsäure Rücksicht nehmen.

1. Die zu untersuchende Substanz gibt, mit Wasser behandelt, eine farblose Lösung — Chlorsäure. Man übergiesst auf einem Uhrglase eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz im festen Zustande, oder des Abdampfrückstandes ihrer wässerigen Lösung mit concentrirter Schwefelsäure; es entwickelt sich ein grüngelbes, nach Chlor riechendes Gas (Unterchlorsäure) und die Schwefelsäure färbt sich braungelb. [3])

2. Die mit Wasser oder verdünnter Salzsäure bereitete Lösung der zu untersuchenden Substanz ist gelb — Chromsäure. Durch andauerndes Kochen der Lösung oder der ursprünglichen festen Substanz mit concentrirter Salzsäure geht die gelbe Farbe der Lösung in Grün über (Chromsäure wird zu Chromoxyd reducirt): rascher erfolgt diese Umwandlung nach Zusatz von wässeriger schwefliger Säure. [4]) In der grünen Lösung erzeugt Ammoniak einen grünen Niederschlag. Neben der Chromsäure kann auch Chlorsäure zugegen sein, es muss also auch auf diese nach dem unter 1. angegebenen Verfahren mit concentrirter Schwefelsäure geprüft werden.

3. Man erhält durch Behandeln der zu untersuchenden Substanz mit Wasser eine dunkelgrüne Lösung — Mangansäure; eine rothviolette Lösung — Uebermangansäure. In beiden Fällen wird die gefärbte Lösung beim Erwärmen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung entfärbt [5]) und in der farblosen Flüssigkeit kann Manganoxydul nachgewiesen werden (fleischfarbener Niederschlag durch Zusatz von Schwefelammonium). Wären neben den Mangansäuren auch noch Chromsäure und Chlorsäure vorhanden, so würde nach andauerndem Kochen mit Salzsäure die Flüssigkeit grün bleiben, sodann auf Zusatz von Ammoniak einen grünen Niederschlag geben und die zu untersuchende Substanz würde beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure Unterchlorsäure entwickeln.

c) Wenn weder verdünnte, noch concentrirte Salzsäure in der Wärme Gasentwicklung bewirken, so sind die unter I. angeführten Säuren ausgeschlossen.

---

[1]) Siehe Seite 44.

[2]) Treten neben dem durch den Geruch zu erkennenden Chlor auch rothbraune Dämpfe der niederen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen auf, so ist auf Salpetersäure Rücksicht zu nehmen und auf diese zu prüfen.

[3]) Siehe Seite 44.

[4]) Siehe Seite 45.

[5]) Siehe Seite 45.

II. Die zu untersuchende Substanz wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt und die erhaltene Lösung wird, wenn sie nicht klar ist, filtrirt; zu dem mit Wasser stark verdünnten klaren Filtrate setzt man Chlorbaryum. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Schwefelsäure vorhanden.

III. Zur weiteren Prüfung auf Chlor, Brom und Jod, resp. deren Wasserstoffsäuren wird, wenn die Substanz im Wasser löslich ist, die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Lösung verwendet; wenn aber die Substanz im Wasser nicht vollständig löslich ist, so kocht man dieselbe mit verdünnter Salpetersäure (1 conc. Säure auf 9 Wasser) filtrirt die heisse Flüssigkeit und verwendet das Filtrat. Man setzt zu der sauren Lösung salpetersaures Silber. Entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich, nach dem Auswaschen mit Wasser, in Ammoniak leicht und schnell löst, so ist derselbe Chlorsilber und beweist die Anwesenheit von Chlor.

Entsteht durch salpetersaures Silber ein gelblicher Niederschlag, so muss man auf Chlor, Brom und Jod Rücksicht nehmen.

Auf Jod und Brom wird in folgender Weise geprüft. Zu der sauren Lösung setzt man etwas Stärkekleister und, um das Jod frei zu machen, einige Tropfen brauner Salpetersäure oder einer Auflösung von salpetrigsaurem Kali. Bei Anwesenheit von Jod färbt sich der Stärkekleister blau. Zu der blauen Flüssigkeit setzt man nun tropfenweise so lange Chlorwasser zu, bis die blaue Farbe eben verschwindet (in Folge der Bildung von Chlorjod), sodann etwa 1 Ccm. Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und noch einige Tropfen Chlorwasser, worauf man heftig umschüttelt. Bei Anwesenheit von Bromwasserstoff wird durch das Chlor Brom frei gemacht, welches den Schwefelkohlenstoff, sowie das Chloroform gelb färbt.

Eine zweite Probe der sauren Lösung wird zum Behufe des Nachweises von Chlor neben Brom und Jod mit Kalilauge neutralisirt, dann mit einem Ueberschuss von Essigsäure versetzt und unter Zusatz von Bleihyperoxyd so lange gekocht, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit farblos erscheint. Erzeugt in dem klaren, farblosen Filtrate salpetersaures Silber einen weissen käsigen Niederschlag, so ist Chlor zugegen. Bei Gegenwart von Essigsäure (und Abwesenheit einer freien Mineralsäure) werden nämlich nur die Bromide und Jodide durch Bleihyperoxyd zerlegt unter Abscheidung von freiem Brom und Jod, welche beide durch Kochen mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen; die Chloride werden unter diesen Umständen nicht zerlegt und können daher mit salpetersaurem Silber erkannt werden.

IV. Zur Prüfung auf Phosphorsäure und Borsäure dient, wenn Metalle der I. und II. Gruppe vorhanden sind, ein Theil jenes Filtrates, welches nach der Abscheidung dieser Metalle durch Schwefelwasserstoff erhalten wird; wenn diese Metalle in dem Untersuchungsobjecte fehlen, die wässerige oder saure Lösung.

Ein Theil der Flüssigkeit wird mit einer Molybdänsäurelösung geprüft, die man erhält, indem man molybdänsaures Ammon so lange mit Salpetersäure versetzt, bis der auf den ersten Säurezusatz entstandene weisse Niederschlag von Molybdänsäure sich wieder gelöst hat.

Bei Gegenwart von Phosphorsäure färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb und scheidet nach längerem Stehen oder beim Erwärmen sogleich einen gelben, körnigen Niederschlag ab. Arsensäure gibt mit Molybdänsäure auch einen gelben, dem Phosphorsäureniederschlage sehr ähnlichen Niederschlag; deshalb muss man sicher sein, dass in der Probelösung Arsensäure nicht enthalten ist; darum wählt man für diese Reaction das Filtrat von dem Niederschlage der I. und II. Gruppe.

Für die Prüfung auf Borsäure wird die Lösung, wenn sie sauer ist, mit Kalilauge neutralisirt und zur Trockene verdampft. Den zerriebenen Abdampfrückstand versetzt man mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Consistenz eines dünnen Breies. Von diesem Brei bringt man etwas auf das Oehr eines dünnen Platindrahtes und nähert dieses dem unteren Saume der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners. Bei Gegenwart von Borsäure nimmt der Flammensaum eine grüne Färbung an. Wer nicht über Leuchtgaseinrichtung verfügt, kann auch die Flamme einer Spirituslampe benützen oder die Reaction so anstellen, dass er die mit concentrirter Schwefelsäure versetzte Probe mit Weingeist vermischt und die Flüssigkeit anzündet. Bei Gegenwart von Borsäure brennt der Weingeist mit grüner Flamme.

Da auch Kupfersalze der Flamme eine grüne Färbung verleihen, so muss man, wenn die Probe auf Borsäure vorgenommen wird, sicher sein, dass die Probelösung frei von Kupferverbindungen ist, darum wählt man am zweckmässigsten das von dem Niederschlage der I. und II. Gruppe befreite Filtrat.

V. Zur Prüfung auf Salpetersäure bereitet man sich eine wässerige Lösung [1]), indem man die zu untersuchende Substanz mit Wasser kocht und von dem etwa ungelösten abfiltrirt. Hat die Untersuchung auf Basen die Anwesenheit von Quecksilber oder Wismuth ergeben, so wendet man zur Bereitung der Lösung Wasser und einige Tropfen Kalilauge an. In die erkaltete klare Lösung, welche sich in einer Eprouvette befindet, trägt man einen Eisenvitriolkrystall ein und lässt dann am Rande der schief gehaltenen Eprouvette vorsichtig so viel concentrirte Schwefelsäure

---

[1]) Fast alle salpetersauren Salze sind im Wasser löslich, Wismuth und Quecksilber aber bilden mit der Salpetersäure auch basische, im Wasser unlösliche Salze. Wenn diese zu vermuthen sind, dann muss man, um die Salpetersäure nicht zu übersehen, bei der Bereitung der Probelösung zu dem Lösungswasser etwas Kalilauge zusetzen. Das Kalihydrat zerlegt die genannten basischen Salze, es entsteht salpetersaures Kalium und dieses ist im Wasser löslich.

einfliessen, dass dieselbe die Hälfte des Eisenvitriolkrystalles bedeckt. Die Schwefelsäure, welche sich vermöge ihres hohen specifischen Gewichtes zu unterst schichtet, zerlegt an der Berührungsstelle die in der wässerigen Lösung enthaltenen salpetersauren Verbindungen, und die frei werdende Salpetersäure wirkt auf den Eisenvitriol. Erfolgt daher eine Braunfärbung des Eisenvitriolkrystalles, so ist Salpetersäure vorhanden.[1]) Ist die Menge der salpetersauren Verbindungen in der Probelösung ziemlich bedeutend, so beobachtet man neben der Braunfärbung des Eisenvitriols auch die Entwicklung eines Gases, welches bei der Berührung mit Luft rothbraun wird (Stickoxydgas).

Anhang.

Eintheilung der Metalle in Gruppen (zu Seite 20).

Die Eintheilung der Metalle in Gruppen, wie sie bei dem systematischen Gange der qualitativen Analyse unorganischer Körper durchgeführt ist, beruht auf dem Verhalten der Metalle, resp. der Metallverbindungen zu den drei Gruppenreagentien: Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlensaurem Ammon.

Die Metalle der I. und II. Gruppe werden aus den sauren (eine freie Säure im verdünnten Zustande enthaltenden) Lösungen ihrer Verbindungen durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag, welcher bei diesem Vorgange sich bildet, ist das Sulfid des betreffenden Metalles; der mit dem Metall verbundene Säurerest wird zur freien Säure regenerirt, die sich dann in der Lösung findet. Die Zersetzungen des schwefelsauren Kupfers, resp. des Zinnchlorürs, durch Schwefelwasserstoff werden durch die folgenden Zersetzungsgleichungen ausgedrückt:

$$\underset{\text{schwefels. Kupfer}}{Cu\,SO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2\,S} = \underset{\text{Schwefelkupfer}}{Cu\,S} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4\,H_2}$$

$$\underset{\text{Zinnchlorür}}{Sn\,Cl_2} + H_2\,S = \underset{\text{Zinnsulfür}}{Sn\,S_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,Cl\,H}$$

Die Metallsulfide der I. Gruppe sind in Schwefelammonium nicht löslich, die der II. Gruppe dagegen sind in Schwefelammonium löslich. Die Sulfide der Metalle der II. Gruppe sind nämlich (analog ihren Sauerstoffverbindungen) saurer Natur und verbinden sich mit dem basischen Schwefelammonium (ebenso auch mit Schwefelkalium und Schwefelnatrium) zu sogenannten Sulfosalzen, die im Wasser löslich sind. Wenn ich z. B. Schwefelammonium auf dreifach Schwefelantimon einwirken lasse, so löst sich das letztere auf, weil das im Wasser lösliche Schwefel-

---

[1]) Ueber den bei dieser Reaction stattfindenden chemischen Process siehe Seite 45.

antimon - Schwefelammonium entsteht, wie dies die folgende Gleichung ausdrückt:

$$Sb_2\,S_3 + 3\,S(NH_4)_2 = 2\,Sb\left\{\begin{matrix}SNH_4\\SNH_4\\SNH_4\end{matrix}\right.$$

Schwefelantimon — Schwefelantimon-Schwefelammonium

Wird die Auflösung eines Sulfides der II. Gruppe in Schwefelammonium, resp. das bei dieser Auflösung entstandene Sulfosalz mit einer Mineralsäure, z. B. Salzsäure, versetzt, so erfolgt eine Zerlegung, bei welcher sich das betreffende Sulfid der II. Gruppe unlöslich abscheidet, während gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Chlorammonium entstehen. Z. B. Schwefelantimon - Schwefelammonium wird durch Salzsäure in folgender Weise zersetzt:

$$2\,Sb\left\{\begin{matrix}SNH_4\\SNH_4\\SNH_4\end{matrix}\right. + 6\,Cl\,H = Sb_2\,S_3 + 6\,Cl\,NH_4 = 3\,H_2\,S.$$

Die Metalle der III. Gruppe werden aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, sie werden aber gefällt, wenn Schwefelwasserstoff und ein alkalisch reagirender Körper (Ammoniak, Kaliumhydroxyd etc.) zusammen einwirken, selbstverständlich ebenso durch eine Verbindung des Schwefelwasserstoffes mit dem alkalisch reagirenden Körper, Schwefelammonium, Schwefelkalium u. s. w. Wir wenden zur Fällung der III. Gruppe regelmässig das Schwefelammonium an. Wenn dieses Reagens auf ein Metallsalz einwirkt, so entsteht das Sulfid des betreffenden Metalles und das entsprechende Ammoniumsalz. Z. B.

$$Mn\,SO_4 + (NH_4)_2\,S = Mn\,S + (NH_4)_2\,SO_4$$

Mangansulfat — Schwefelammonium — Mangansulfür — schwefelsaures Ammon

NB. Bei der Abscheidung der III. Gruppe wird die saure Lösung zuerst mit Chlorammonium versetzt, dann mit Ammoniak neutralisirt und hierauf erst mit Schwefelammonium ausgefällt. Der Zusatz von Chlorammonium hat den Zweck, die Fällung des Magnesiums zu hindern und dasselbe bis zur V. Gruppe in Lösung zu erhalten. Die Magnesiumsalze geben auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von Magnesiumhydroxyd; dieser Niederschlag bildet sich aber nicht, wenn die Lösung eine genügende Menge von Chlorammonium enthält, denn das Magnesiumhydroxyd ist in einer Lösung von Chlorammonium löslich.

Die Metalle der IV. und V. Gruppe werden weder durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, noch durch Schwefelammonium gefällt, weil deren Schwefelverbindungen im Wasser löslich sind. Kohlensaures Ammon erzeugt bei der Einwirkung auf die Salze der Metalle der IV. Gruppe die im Wasser unlöslichen kohlensauren Salze dieser Metalle gemäss der folgenden Gleichung:

$$Ca\,Cl_2 + (NH_4)_2\,CO_3 = 2\,NH_4\,Cl + Ca\,CO_3$$

Chlorcalcium — kohlens. Ammon — Chlorammonium — kohlens. Kalk.

Chemische Processe bei einigen Specialreactionen.

Oxydation der Sulfide der I. Gruppe mittelst Salpetersäure (zu Seite 23). Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Sulfide der I. Gruppe können zwei verschiedene Processe stattfinden. Ist die Säure sehr concentrirt, so entstehen aus den Sulfiden durch Sauerstoffaufnahme Sulfate im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelblei}}{3\,PbS} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,NO_3H} = \underset{\text{schwefels. Blei}}{3\,PbSO_4} + \underset{\text{Stickoxyd}}{8\,NO} + 4\,H_2O$$

Bei Anwendung einer etwas verdünnten Säure entstehen aus den Sulfiden unter Abscheidung von Schwefel die entsprechenden salpetersauren Salze:

$$3\,PbS + 8\,NO_3H = 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,NO + 3\,S + 4\,H_2O.$$

In beiden Fällen wird Wasser von der Salpetersäure abgespalten und von dem übrigbleibenden Anhydrid der Salpetersäure (N_2O_5) tritt dann Sauerstoff aus, welcher oxydirt, während Stickoxyd übrig bleibt, das bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft rothbraune Dämpfe (Untersalpetersäure) liefert.

Abscheidung des metallischen Quecksilbers (zu Seite 23). Beim Glühen des Schwefelquecksilbers mit kohlensaurem Natron wird metallisches Quecksilber frei:

$$\underset{\text{Schwefelquecksilber}}{HgS} + \underset{\text{kohlens. Natron}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na_2S} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Quecksilber}}{Hg}$$

Fällung des Bleis durch Schwefelsäure (zu Seite 23). Schwefelsäure fällt aus den Lösungen der Bleisalze das unlösliche schwefelsaure Blei:

$$Pb(NO_3)_2 + SO_4H_2 = PbSO_4 + 2\,NO_3H$$

Fällung des Silbers durch Salzsäure (zu Seite 23). Aus den Lösungen der Silbersalze wird durch Salzsäure Chlorsilber gefällt:

$$\underset{\text{salpeters. Silber}}{AgNO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{HNO_3}$$

Fällung des Wismuths als Wimuthoxychlorid (zu Seite 24). Aus einer Lösung von salpetersaurem Wismuth wird durch Zusatz von Chlornatrium und viel Wasser das unlösliche Wismuthoxychlorid gefällt:

$$\underset{\text{salpeters. Wismuth}}{Bi(NO_3)_3} + \underset{\text{Kochsalz}}{ClNa} + H_2O = \underset{\text{Wismuthoxychlorid}}{BiOCl} + \underset{\text{salpeters. Natron}}{NaNO_3} + 2\,NO_3H$$

Reduction des Wismuthoxydes zu Wismuthoxydul durch Zinnchlorür (zu Seite 24). Aus den Lösungen der Wismuthoxydsalze wird durch Zinnchlorür bei Gegenwart von freiem Alkali Wismuthoxydul (Bi_2O_2) gebildet:

$$2\,Bi(NO_3)_3 + 8\,KHO + SnCl_2 = 6\,KNO_3 + 2\,KCl + SnO_2 + \\ + Bi_2O_2 + 4\,H_2O$$

Abscheidung des Arsens aus dem Schwefelarsen (zu Seite 25). Durch Erhitzen des Schwefelarsens mit Cyankalium und Soda im Kölbchen erhält man Arsen als Metallspiegel:

$$\underset{\text{Schwefelarsen}}{As_2S_3} + \underset{\text{Soda}}{3\,Na_2CO_3} + \underset{\text{Cyankalium}}{3\,KCy} = As_2 + 3\,Na_2S + 3\,CO_2 + \underset{\text{cyansaur. Kalium}}{3\,KCyO}$$

Reaction auf Arsensäure mit salpetersaurem Silber (zu Seite 26). Arsensaure Salze der Alkalien (z. B. arsensaures Natron) werden durch salpetersaures Silber gefällt: es entsteht ein ziegelrother Niederschlag von arsensaurem Silber:

$$\underset{\text{arsens. Natron}}{AsO_4Na_3} + \underset{\text{salpeters. Silber}}{3\,AgNO_3} = \underset{\text{arsens. Silber}}{Ag_3AsO_4} + \underset{\text{salpeters. Natron}}{3\,NaNO_3}$$

Reduction der Antimon- und Zinn-Sauerstoffverbindungen durch Cyankalium (zu Seite 26). Die Oxyde des Antimons und Zinns werden, wie die Oxyde vieler anderer schwerer Metalle, durch Cyankalium in der Glühhitze reducirt, z. B.:

$$\underset{\text{Zinnoxyd}}{SnO_2} + \underset{\text{Cyankalium}}{2\,CyK} = Sn + \underset{\text{cyans. Kalium}}{2\,CyOK}$$

Reaction auf Zinnchlorür mit Quecksilberchlorid (zu Seite 27). Wenn Quecksilberchlorid und Zinnchlorür in Lösung zusammenkommen, so entsteht, falls Zinnchlorür im Ueberschusse vorhanden ist, ein grauer Niederschlag von metallischem Quecksilber: wenn aber Quecksilberchlorid im Ueberschusse zugegen ist, ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür (auch Calomel genannt), gemäss den folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} = \underset{\text{Zinnchlorid}}{SnCl_4} + Hg$$

$$\text{II.}\quad SnCl_2 + 2\,HgCl_2 = SnCl_4 + \underset{\text{Calomel}}{Hg_2Cl_2}$$

Lösung des Niederschlages der III. Gruppe in Salzsäure. Der durch Schwefelammonium erzeugte Niederschlag kann aus Sulfiden, Hydroxyden, Phosphaten und Boraten bestehen. Die Phosphate und Borate werden beim Behandeln mit Salzsäure theils in lösliche saure Salze verwandelt, theils vollständig zerlegt, in welch letzterem Falle dann das Metallchlorid und die freie Säure in Lösung gehen. Sulfide und Hydroxyde lösen sich in Salzsäure gemäss folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + 2\,HCl = H_2S + \underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl_2}$$

$$\underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{Al_2(OH)_6} + 6\,HCl = \underset{\text{Aluminiumchlorid}}{Al_2Cl_6} + 6\,H_2O$$

Oxydation der Eisenoxydulverbindungen durch Salpetersäure (zu Seite 29). Eisenoxydulsalze werden bei Gegenwart von freier Säure durch Salpetersäure in Eisenoxydsalze verwandelt, die Salpetersäure wird dabei unter Wasserabscheidung bis zu Stickoxyd

reducirt: das Stickoxyd geht mit den noch nicht oxydirten Partien des Eisenoxydulsalzes eine braun gefärbte Verbindung ein, die sich in der Siedehitze unter Entweichen des gasförmigen Stickoxydes zersetzt. Die folgende Gleichung erklärt die Ueberführung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid mittelst Salpetersäure:

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{6\,Fe\,Cl_2} + 6\,Cl\,H + 2\,N\,O_3\,H = \underset{\text{Eisenchlorid}}{3\,Fe_2\,Cl_6} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,N\,O} + 4\,H_2\,O$$

Reaction auf Eisenoxyd mit Ferrocyankalium (zu Seite 29). Eisenoxydsalze geben mit Ferrocyankalium einen blauen Niederschlag von Berlinerblau:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{2\,Fe_2\,Cl_6} + \underset{\text{Ferrocyankalium}}{3\,Fe\,Cy_6\,K_4} = 12\,K\,Cl + \underset{\text{Berlinerblau}}{Fe_4\,(Fe\,Cy_6)_3}$$

Reaction auf Uebermangansäure mit Oxalsäure (zu Seite 30). Uebermangansäure wird in saurer Lösung durch Oxalsäure in der Wärme entfärbt, indem sich ein ungefärbtes Manganoxydulsalz bildet, gemäss folgender Gleichung:

$$\underset{\substack{\text{übermangans.}\\ \text{Kalium}}}{2\,K\,Mn\,O_4} + 3\,S\,O_4\,H_2 + \underset{\text{Oxalsäure}}{5\,C_2\,O_4\,H_2} = \underset{\substack{\text{schwefels.}\\ \text{Kalium}}}{K_2\,S\,O_4} + \underset{\substack{\text{schwefels.}\\ \text{Mangan}}}{2\,Mn\,S\,O_4} + 8\,H_2\,O + 10\,C\,O_2.$$

Fällung des Zinkes aus der alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff (zu Seite 30). Zinkoxyd löst sich sowohl in alkalischen Laugen, als in Ammoniak auf; Schwefelwasserstoff fällt aus diesen Lösungen Schwefelzink, welches weder in Ammoniak, noch alkalischen Laugen sich löst:

$$\underset{\text{Zinkkaliumoxyd}}{Zn\,(O\,K)_2} + H_2\,S = 2\,K\,H\,O + \underset{\text{Schwefelzink}}{Zn\,S}$$

Abscheidung des Aluminiums aus der alkalischen Lösung des Aluminiumhydroxydes (zu Seite 30). Aluminiumhydroxyd löst sich in Kalilauge: wird diese Lösung mit Salzsäure neutralisirt, so entsteht Chlorkalium und Chloraluminium, Ammoniak scheidet aus dem Chloraluminium bei Gegenwart von Wasser Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) ab:

$$1.\quad \underset{\text{Thonerdekali}}{Al_2\,(O\,K)_6} + 12\,Cl\,H = \underset{\text{Aluminiumchlorid}}{Al_2\,Cl_6} + 6\,H_2\,O + 6\,K\,Cl$$

$$2.\quad Al_2\,Cl_6 + 6\,N\,H_3 + 6\,H_2\,O = \underset{\text{Thonerdehydrat}}{Al_2\,(O\,H)_6} + \underset{\text{Salmiak}}{6\,N\,H_4\,Cl}.$$

Fällung der Eisenoxyd-Chromoxyd- etc. Salze durch kohlensauren Baryt (zu Seite 31). Die Lösungen der Eisenoxyd-, Chromoxyd-, Aluminiumsalze, sowie der phosphorsauren und borsauren Verbindungen dieser Metalle werden durch kohlensauren Baryt zersetzt, es werden die Hydroxyde, resp. Phosphate und Borate der betreffenden Metalle gefällt, Kohlensäure entweicht und es entsteht das entsprechende Baryumsalz, z. B.:

$$Fe_2\,Cl_6 + \underset{\text{kohlens. Baryt}}{3\,Ba\,C\,O_3} + 3\,H_2\,O + \underset{\text{Eisenhydroxyd}}{Fe_2\,(O\,H)_6} + \underset{\text{Chlorbaryum}}{3\,Ba\,Cl_2} + 3\,C\,O_2$$

Ueberführung der Sulfate der alkalischen Erden in Carbonate (zu Seite 32). Die durch verdünnte Schwefelsäure aus der salzsauren Lösung des Schwefelammoniumniederschlages gefällten Sulfate des Calcium, Strontium, Baryum gehen bei einstündigem Kochen mit einer concentrirten Sodalösung in die entsprechenden Carbonate über:

$$\underset{\text{schwefels. Baryt}}{BaSO_4} + \underset{\text{Soda}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{kohlens. Baryt}}{BaCO_3} + \underset{\text{schwefels. Natron}}{Na_2SO_4}$$

Freimachen des Ammoniaks aus dessen Verbindungen (zu Seite 33). Wird ein Ammoniak-, resp. Ammoniumsalz mit einem Alkali, z. B. Kaliumhydroxyd, versetzt, so entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur freies Ammoniak:

$$\underset{\text{Salmiak}}{ClNH_4} + KHO = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + H_2O + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff aus Carbonaten und Sulfiden durch Salzsäure (zu Seite 35). Salzsäure treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus und entwickelt bei der Einwirkung auf viele Sulfide Schwefelwasserstoff, z. B.:

$$CaCO_3 + 2ClH = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$
$$CaS + 2ClH = CaCl_2 + H_2S.$$

Unterchlorige Säure entwickelt mit Salzsäure freies Chlor (zu Seite 35). Unterchlorigsaure Salze, sowie freie unterchlorige Säure werden durch Salzsäure unter Entwicklung von freiem Chlor zersetzt, wie folgt:

$$\underset{\text{unterchlorigs. Natron}}{NaClO} + 2HCl = NaCl + H_2O + Cl_2$$

Unterchlorige Säure oxydirt Manganoxydul zu Manganhyperoxyd (zu Seite 36). Unterchlorigsaure Salze oxydiren Manganoxydul (resp. eine Mischung eines Manganoxydulsalzes mit Kalihydrat) zu Manganhyperoxyd:

$$\underset{\text{Manganoxydul}}{MnO} + NaClO = NaCl + \underset{\text{Manganhyperoxyd}}{MnO_2}$$

Chlorsaure Salze liefern beim Uebergiessen mit Schwefelsäure Unterchlorsäure (zu Seite 36). Wenn chlorsaure Salze mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur übergossen werden, so entwickelt sich Unterchlorsäure. Es entsteht zuerst Chlorsäure im Sinne folgender Gleichung:

$$\underset{\text{chlors. Kalium}}{2KClO_3} + SO_4H_2 = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Chlorsäure}}{2ClO_3H}$$

Die Chlorsäure ist unbeständig und zerlegt sich sofort weiter in Wasser, Ueberchlorsäure und Unterchlorsäure (auch Chlorhyperoxyd genannt). Diese Zersetzung ist in der folgenden Gleichung ausgedrückt:

$$3HClO_3 = \underset{\text{Ueberchlorsäure}}{HClO_4} + \underset{\text{Unterchlorsäure}}{2ClO_2} + H_2O$$

Reduction der Chromsäure durch Salzsäure oder schweflige Säure (zu Seite 36). Chromsäure wird durch längeres Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung reducirt und in Chromchlorid verwandelt; viel leichter erfolgt die Reduction durch schweflige Säure, wobei schwefelsaures Chromoxyd entsteht:

$$\underset{\text{Chromsäure}}{2\,CrO_3} + 12\,HCl = \underset{\text{Chromchlorid}}{Cr_2Cl_6} + 6\,Cl + 6\,H_2O$$

$$\underset{\text{Chromsäure}}{2\,CrO_3} + \underset{\text{schweflige Säure}}{3\,SO_2} = \underset{\text{schwefelsaures Chromoxyd.}}{(SO_4)_3\,Cr_2}$$

Reduction der Mangansäure und Uebermangansäure durch Salzsäure (zu Seite 36). Mangansäure und Uebermangansäure werden durch Salzsäure reducirt, es entsteht Manganchlorür

$$\underset{\text{Mangansäure}}{MnO_4H_2} + 6\,HCl = \underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl_2} + 4\,Cl + 4\,H_2O$$

$$\underset{\text{Uebermangansäure}}{2\,MnO_3H} + 14\,HCl = \underset{\text{Manganchlorür}}{2\,MnCl_2} + 10\,Cl + 8\,H_2O$$

Reaction auf Salpetersäure mit Eisenvitriol (zu Seite 39). Bei der Reaction auf Salpetersäure, welche mit Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure angestellt wird, macht vor allem die Schwefelsäure aus dem salpetersauren Salze Salpetersäure frei, z. B.:

$$\underset{\text{salpeters. Kalium}}{KNO_3} + SO_4H_2 = \underset{\text{saures Kaliumsulfat}}{KHSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{NO_3H}$$

Die freie Salpetersäure wirkt nun auf den Eisenvitriol oxydirend und wird von diesem bis zu Stickoxyd reducirt, welches mit dem noch unveränderten Eisenvitriol die braun gefärbte Verbindung liefert:

$$\underset{\text{Eisenvitriol}}{6\,FeSO_4} + 2\,NO_3H + 3\,SO_4H_2 = 4\,H_2O + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} = \underset{\text{schwefelsaures Eisenoxyd}}{3\,Fe_2(SO_4)_3}$$

Nachweis der häufiger vorkommenden organischen Säuren und diesen verwandten Körper.

(Ferrocyanwasserstoff, Ferricyanwasserstoff, Schwefelcyanwasserstoff, Carbolsäure, Salicylsäure, Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, Santonin, Cyanwasserstoff, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure.)

Auf das Vorkommen organischer Säuren in einem Untersuchungsobjecte werden wir schon bei der „Vorprüfung aufmerksam, durch welche wir auch sofort ermitteln, ob die Säuren frei oder an Metalle gebunden, als Salze, zugegen sind.

Die Reactionen auf organische Säuren werden durch die Anwesenheit von Metallen der alkalischen Erden, sowie von schweren Metallen oft wesentlich beeinträchtigt, ja in manchen Fällen sogar unmöglich gemacht. Es ist daher Regel, dass bei der Untersuchung auf organische Säuren vorerst die Metalle der I., II., III. und

IV. Gruppe entfernt werden, wenn die Prüfung auf Basen deren Anwesenheit ergeben hat. Zur Abscheidung der alkalischen Erden wendet man kohlensaures Natron an; die schweren Metalle können sowohl durch dieses Reagens, als auch durch Schwefelwasserstoff (I. und II. Gruppe) oder durch Schwefelammonium (III. Gruppe) ausgefällt werden. Kohlensaures Natron fällt die Metalle als Carbonate, Schwefelwasserstoff sowie Schwefelammonium fällen sie als Sulfide.

Die von den gefällten Carbonaten oder Sulfiden abfiltrirten Flüssigkeiten enthalten bei Anwendung von Schwefelwasserstoff die organischen Säuren im freien Zustande, bei Anwendung von kohlensaurem Natron oder Schwefelammonium dagegen gebunden, u. zw. als Natrium-, resp. Ammoniumsalz. Wenn diese Filtrate Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium enthalten, was regelmässig der Fall ist, wenn diese Reagentien als Fällungsmittel dienen, so müssen dieselben durch andauerndes Erwärmen vertrieben werden, bevor man die Flüssigkeit zu weiteren Reactionen verwendet.

Manche Reactionen auf organische Säuren müssen in saurer Lösung, andere dagegen in neutraler Lösung vorgenommen werden. Lösungen der freien Säuren werden, wenn erforderlich, durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak, Kali- oder Natronlauge neutralisirt, anderseits kann aus einer neutralen Salzlösung die organische Säure durch Zusatz einer Mineralsäure freigemacht werden; dazu muss aber eine passende Mineralsäure gewählt werden, welche die weiter vorzunehmenden Reactionen nicht stört; man wird also beispielsweise nicht Salzsäure verwenden dürfen, wenn später mit salpetersaurem Silber reagirt werden soll.

Nach ihrem Verhalten zu einigen Reagentien lassen sich die organischen Säuren in Gruppen eintheilen. Es ist zweckmässig, die Gruppenreagentien auf die neutralen und sauren Lösungen in der folgenden Ordnung anzuwenden:

I. Gruppe.

(Ferrocyanwasserstoff, Ferricyanwasserstoff, Schwefelcyanwasserstoff, Carbolsäure, Salicylsäure, Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, Santonin.)

Gruppenreagens: ***Eisenchlorid.***

a) Die Lösung ist mit Salzsäure angesäuert.

Ferrocyanwasserstoff giebt in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag von Berlinerblau. Dieser Niederschlag wird auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge (bis zur alkalischen Reaction) zersetzt unter Abscheidung von rostbraunem Eisenoxydhydrat.

In den Lösungen reiner Eisenoxydulsalze erzeugt Ferrocyanwasserstoff, sowie dessen Salze einen weissen Niederschlag, der sich an der Luft allmälig blau färbt.

Ferricyanwasserstoff in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, bewirkt eine Braunfärbung der Flüssigkeit, ohne das ein Niederschlag entsteht.

Eisenoxydulsalze, z. B. Eisenvitriol, erzeugen in den Lösungen des Ferricyanwasserstoffes einen dunkelblauen Niederschlag von Turnbull's Blau, der wie Berlinerblau durch Kali- oder Natronlauge unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt wird.

Schwefelcyanwasserstoff (oder Rhodanwasserstoff) mit Eisenchlorid versetzt, liefert eine blutrothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Quecksilberchlorid entfärbt wird.

b) Die Lösung ist neutral.

Phenol (oder Carbolsäure). Eine wässerige Lösung der Carbolsäure wird auf Zusatz von Eisenchlorid blauviolett gefärbt.

Bromwasser (d. i. eine Auflösung von Brom in Wasser) erzeugt in den wässerigen Lösungen der Carbolsäure einen hellgelben Niederschlag.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Carbolsäure salpetersaures Quecksilber und einige Tropfen brauner rauchender Salpetersäure, so tritt beim Erwärmen eine rothe Färbung der Flüssigkeit auf. Selbst in stark verdünnten Carbolsäure-Lösungen ist ihr charakteristischer Geruch noch wahrzunehmen.

Salicylsäure. Die wässerige Lösung der Salicylsäure oder eines salicylsauren Salzes wird durch Eisenchlorid violett gefärbt; Mineralsäuren, sowie Alkalien heben diese Färbung auf und wenn die Probeflüssigkeit eine freie Mineralsäure oder ein freies Alkali enthält, so tritt auf Zusatz von Eisenchlorid die Violettfärbung gar nicht auf.

Wird Salicylsäure oder ein salicylsaures Salz mit Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure gemengt und dieses Gemenge erhitzt, so destillirt Salicylsäure-Methylester ab, der einen angenehmen, aromatischen Geruch besitzt.

Ein Gemenge von Salicylsäure mit Kalk liefert bei der trockenen Destillation in einem Kölbchen (siehe Fig. 1) Carbolsäure, die an ihrem charakteristischen Geruche zu erkennen ist.

Gerbsäure (Gallusgerbsäure) Gerbsäurelösung wird durch Eisenchlorid schwarzblau gefärbt, nach längerem Stehen scheidet sich ein schwarzblauer Niederschlag ab; die blaue Färbung geht auf Zusatz von Salzsäure in eine hellgelbe, auf Zusatz von Kalilauge, in eine dunkelrothe über.

Gerbsäure erzeugt in den Lösungen von Leim, Hühnereiweiss und Alkaloïden weisse, voluminöse Niederschläge.

Ueberschuss von Kalkwasser erzeugt in Gerbsäurelösungen eine hellblaue Fällung.

Gallussäure. Wässerige Lösungen der Gallussäure werden ebenso wie Gerbsäurelösungen durch Eisenchlorid schwarzblau gefärbt, diese Färbung geht auf Zusatz von Salzsäure in Gelb, auf Zusatz von Kalilauge in Dunkelroth über.

Lösungen von Leim, Einweiss und Alkaloïden werden durch Gallussäure nicht gefällt.

Gallussäure löst sich in stark verdünnter Kalilauge auf; setzt man einen kleinen Ueberschuss von Lauge zu, so erhält man eine schmutzig-grüne Flüssigkeit, setzt man dagegen einen grossen Ueberschuss von Kalilauge zu, so wird die Flüssigkeit an der Luft nacheinander gelb, roth und braun.

Ueberschuss von Kalkwasser erzeugt in Gallussäurelösung eine hellblaue Fällung.

Pyrogallussäure. Auf Zusatz einer geringen Menge von Eisenchlorid zu Pyrogallussäurelösung wird die Flüssigkeit vorübergehend dunkelblau, dann braungelb, bei Zusatz einer grösseren Menge von Eisenchlorid nimmt die Flüssigkeit sofort eine dunkelbraune Farbe an.

Durch Ueberschuss von Kalkwasser wird Pyrogallussäure vorübergehend prachtvoll violett, dann braun gefärbt.

Auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge werden die Lösungen der Pyrogallussäure an der Luft bald dunkelbraun, indem sie begierig den Sauerstoff der Luft absorbiren.

Essigsäure. Die Lösungen der neutralen essigsauren Salze werden durch Eisenchlorid blutroth gefärbt, indem essigsaures Eisenoxyd entsteht; durch Zusatz von Salzsäure wird die rothe Flüssigkeit gelb.

Freie Essigsäure kann man an ihrem charakteristischen Geruche erkennen. Die Essigsäure kann man aus ihren Salzen leicht frei machen, wenn man dieselben mit concentrirter Schwefelsäure in einem Porcellanschälchen gelinde erwärmt, dabei lässt sich leicht der Essigsäuregeruch beobachten.

Wenn man essigsaure Salze mit einem Gemenge von ungefähr gleichen Raumtheilen Schwefelsäure und Alkohol erwärmt, so entsteht Essigäther, der leicht durch seinen charakteristischen, erfrischenden Geruch erkannt wird.

Bernsteinsäure. Die Lösungen neutraler bernsteinsaurer Alkalien geben mit Eisenchlorid einen voluminösen, blassbraunen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, der von Mineralsäuren leicht gelöst wird; die Flüssigkeit muss absolut neutral sein, wenn diese Reaction ungestört eintreten soll, bei saurer Reaction entsteht kein Niederschlag, weil das bernsteinsaure Eisen in Säuren löslich ist, bei Gegenwart von freiem Alkali aber entsteht ein dunkel rothbrauner Niederschlag, indem das Alkali Eisenoxydhydrat fällt.

Freie Bernsteinsäure ist im Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer und in Aether noch weniger löslich. Beim Erhitzen in einem Kölbchen oder in einer Eprouvette sieht man die Bernsteinsäure zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, dann sieden, worauf an den kälteren Stellen der Röhre sich ein Sublimat von feinen, weissen Krystallen absetzt, das aus der Säure und zum Theile aus ihrem Anhydrid besteht.

Chlorbaryum erzeugt in den Lösungen der bernsteinsauren Alkalien, wenn dieselben nicht zu verdünnt sind, einen krystallinischen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt; dieser Niederschlag entsteht rasch beim Schütteln, fast augenblicklich beim Erwärmen. Ist die Lösung des bernsteinsauren Alkali's verdünnt, so entsteht auf Zusatz von Chlorbaryum keine Fällung, wenn man aber die Flüssigkeit mit dem gleichen oder höchstens dem doppelten Volumen Weingeist mischt, so scheidet sich bernsteinsaurer Baryt als voluminöser Niederschlag aus, der nach längerem Stehen dicht und krystallinisch wird.

Benzoësäure. In der Lösung eines benzoësauren Alkali's erzeugt Eisenchlorid einen hell braungelben (isabellgelben) Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd; dieser Niederschlag entsteht auch, wenn eine Lösung der freien Benzoësäure mit Eisenchlorid versetzt wird, Säuren lösen diesen Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur auf unter Abscheidung der schwer löslichen Benzoësäure.

Freie Benzoësäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in siedendem Wasser; Alkohol sowie Aether lösen die Benzoësäure leicht auf. Die Benzoësäure schmilzt beim Erwärmen und ist leicht flüchtig, sie verdampft schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung, an kalten Stellen des Destillationsgefässes, also z. B. einer Eprouvette, in der man sie zum Verdampfen brachte, setzt sie sich in Form dünner Blättchen und Nadeln an.

Die Lösungen der benzoësauren Alkalien werden weder durch Chlorbaryum, noch durch Chlorcalcium gefällt, selbst dann nicht, wenn man zu der Flüssigkeit das gleiche oder selbst doppelte Volumen an Weingeist zusetzt.

Santonin.[1]) Wird Eisenchlorid einer Auflösung von Santonin zugesetzt, welche man durch Kochen desselben mit sehr verdünnter Kali- oder Natronlauge dargestellt hat, so entsteht ein gelber flockiger Niederschlag. — Das Santonin zeigt im übrigen noch folgendes charakteristische Verhalten:

Es krystallisirt in farblosen, stark glänzenden Blättchen, die am Sonnenlichte sich bald intensiv gelb färben. Im Wasser ist das Santonin kaum löslich, in heissen alkalischen Laugen löst es sich dagegen ziemlich leicht auf, ebenso in Alkohol, Chloroform und Aether.

Wird einer alkalischen Santoninlösung Alkohol zugesetzt, so entsteht eine karminrothe Färbung, die aber bald wieder verschwindet; wenn man Santonin in schmelzendes Aetzkali einträgt, so färbt sich unter Gasentwicklung die Masse roth.

Erhitzt man Santonin mit Salpetersäure, so entsteht eine grüngelbe Flüssigkeit, welche sich auf Zusatz von Kalilauge orangeroth färbt.

---

[1]) Wiewohl das Santonin keine Säure ist, so schien es mir doch passend, dasselbe ebenso wie die Carbolsäure und einige andere Substanzen hier abzuhandeln, insbesondere wegen des Verhaltens gegen Alkalien.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Santonin auf; die Lösung ist Anfangs farblos, wird allmälig gelb, dann von der Oberfläche aus roth. Auf Zusatz von Eisenchlorid geht die rothe Färbung in eine purpurne über.

II. Gruppe.

(Blausäure.)

Gruppenreagens: ***salpetersaures Silber.***

Die Lösung ist mit Salpetersäure stark angesäuert.

Cyanwasserstoff (oder Blausäure.) Die Blausäure gibt mit salpetersaurem Silber einen weissen, käsigen Niederschlag von Cyansilber, der in kalter, verdünnter Salpetersäure unlöslich, dagegen in kochender, concentrirter Salpetersäure, sowie in Ammoniak und in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron löslich ist.

Wird wässerige Blausäure mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung versetzt, dann mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und mehrere Minuten lang gekocht, so liefert die erkaltete Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen blauen Niederschlag von Berlinerblau. War nur wenig Blausäure vorhanden, so erscheint die Flüssigkeit Anfangs blau und durchsichtig und erst nach mehreren Stunden setzen sich die Berlinerblau-Flocken ab.

Wenn man wässerige Blausäure mit gelbem Schwefelammonium versetzt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt ein Rückstand von Schwefelcyanammonium, dessen Lösung in verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Eisenchlorid blutroth wird.

III. Gruppe.

(Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure.)

Gruppenreagens: ***essigsaures Blei (Bleizucker).***

Die Lösung ist neutral.

Oxalsäure. Die Lösungen der neutralen oxalsauren Salze geben mit essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Blei, der in warmer Salpetersäure löslich, in Ammoniak dagegen unlöslich ist.

Oxalsäure wird durch concentrirte Schwefelsäure in der Wärme zerlegt in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure; wenn man in einem Reagensrohre Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz (im trockenen Zustande) mit dem mehrfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure übergiesst und erwärmt, so beginnt bald lebhafte Gasentwicklung, das entweichende Gas besteht aus Kohlensäure und Kohlenoxyd, es lässt sich an der Mündung der Eprouvette anzünden und brennt mit blauer Flamme. Die Schwefelsäure wird bei dieser Reaction nicht schwarz gefärbt.

Chlorcalcium erzeugt in Lösungen der oxalsauren Alkalien einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, welcher in Essigsäure unlöslich, dagegen in Salzsäure oder Salpetersäure ziemlich leicht löslich ist. Aus der salzsauren oder salpetersauren Lösung wird der oxalsaure Kalk durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak (auch bei Anwesenheit von Chlorammonium) wieder gefällt; auch durch Zusatz von essigsaurem Natron zu der sauren Lösung kann man den oxalsauren Kalk wieder abscheiden.

Schwefelsaurer Kalk (Gyps) fällt aus den Lösungen der freien Oxalsäure, sowie auch der oxalsauren Salze oxalsauren Kalk; die Reaction tritt gewöhnlich erst nach einiger Zeit ein, sie kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Für die freie Oxalsäure ist diese Reaction charakteristisch.

Kalkwasser erzeugt in den Lösungen freier Oxalsäure einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk; dieser Niederschlag entsteht schon, wenn auch erst ein Theil der Flüssigkeit durch Kalk neutralisirt, also noch freie Oxalsäure vorhanden ist. Bei Gegenwart freier Mineralsäuren tritt diese Reaction selbstverständlich nicht ein.

Die freie Oxalsäure verflüchtigt sich beim Erhitzen zum Theil unzersetzt, die entweichenden Dämpfe reagiren sauer, besitzen einen stechenden Geruch und reizen zum Husten; Verkohlung tritt beim Erhitzen der Oxalsäure nicht ein.

W e i n s ä u r e. Essigsaures Blei fällt aus den Lösungen der neutralen weinsauren Salze einen weissen Niederschlag von weinsaurem Blei, welcher nach dem Auswaschen in Ammoniak, in Salpetersäure, sowie in den Lösungen der weinsauren Alkalien, besonders des weinsauren Ammoniaks leicht löslich ist (Unterschied von Oxalsäure).

Essigsaures Kali erzeugt in den Lösungen der freien Weinsäure einen körnig krystallinischen Niederschlag, der besonders rasch bei heftigem Schütteln der Flüssigkeit sich bildet und dann zu Boden fällt.

Chlorcalcium fällt aus den Lösungen der neutralen weinsauren Alkalien (nicht aus der Lösung freier Weinsäure) einen weissen krystallinischen Niederschlag von weinsaurem Kalk, der in Salzsäure, sowie in Salpetersäure, endlich in concentrirter Kalilauge leicht löslich ist; die Lösung in Kalilauge wird beim Erwärmen trübe, indem sich der gelöste weinsaure Kalk abscheidet, der sich aber beim Abkühlen der Flüssigkeit wieder löst (für diese Reaction soll der weinsaure Kalk sorgfältig ausgewaschen sein).

Schwefelsaurer Kalk erzeugt in den Lösungen freier Weinsäure keinen Niederschlag, dagegen fällt er aus den Lösungen neutraler weinsaurer Alkalien weinsauren Kalk.

Kalkwasser erzeugt sowohl in den Lösungen der freien Weinsäure, als auch der weinsauren Alkalien einen Niederschlag

von weinsaurem Kalk, der in concentrirter Kalilauge löslich ist. Das Kalkwasser muss bei dieser Reaction in nicht zu geringer Menge zugesetzt werden.

Beim Erhitzen der Weinsäure und der weinsauren Salze tritt Verkohlung ein und es entweichen Dämpfe, die nach gebranntem Zucker riechen und sauer reagiren.

Wird Weinsäure oder ein weinsaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so tritt unter Braunfärbung der Flüssigkeit lebhafte Gasentwicklung ein.

Citronensäure. Essigsaures Blei fällt aus den Lösungen der freien Citronensäure sowie der citronensauren Salze einen weissen Niederschlag von citronensaurem Blei, der sich nach dem Auswaschen in Ammoniak, sowie in einer Auflösung von citronensaurem Ammoniak, endlich in Salpetersäure löst.

Chlorcalcium fällt die Lösung freier Citronensäure nicht; aus den Lösungen neutraler citronensaurer Alkalien fällt Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur, nach mehrstündigem Stehen, sowie bald beim Kochen einen weissen krystallinischen Niederschlag von citronensaurem Kalk, der nur schwer in Chlorammonium, leichter in Essigsäure löslich, dagegen in Natron- oder Kalilauge unlöslich ist. Enthält die Lösung des citronensauren Alkalis freies Alkali, so erzeugt Chlorcalcium sofort einen voluminösen nicht krystallinischen, weissen Niederschlag von citronensaurem Kalk, der sich in Essigsäure, sowie in Chlorammoniumlösung leicht, dagegen in Natronlauge nicht löst. Schwefelsaurer Kalk fällt weder freie Citronensäure, noch citronensaure Alkalien.

Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaction einer Lösung von Citronensäure zugesetzt bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung, wird aber die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so bildet sich ein weisser Niederschlag von citronensaurem Kalk, der sich beim Abkühlen der Flüssigkeit löst und bei neuerlichem Erhitzen wieder zum Vorscheine kommt.

Schwefelsaurer Kalk fällt weder freie Citronensäure, noch citronensaure Salze.

Beim Erhitzen der Citronensäure, sowie der citronensauren Salze tritt Verkohlung ein und es entwickeln sich sauer reagirende Dämpfe, die einen stechenden Geruch besitzen; dieser Geruch unterscheidet sich wesentlich von dem des gebrannten Zuckers und somit auch von dem, welcher sich beim Erhitzen von Weinsäure und weinsauren Salzen entwickelt.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt beim Erhitzen sowohl freie Citronensäure, als auch citronensaure Salze unter lebhafter Gasentwicklung; dabei bleibt die Flüssigkeit anfangs farblos, nach längerem Kochen aber tritt Braunfärbung unter Entwicklung von schwefliger Säure ein.

IV. Gruppe.
(Milchsäure.)

Milchsäure[1] (Gährungsmilchsäure). Die freie Milchsäure ist eine farblose, geruchlose, syrupartige Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke, welche mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar ist und auch von Aether leicht aufgelöst wird. Aus einer wässerigen Lösung der freien Milchsäure nimmt Aether die Säure auf und man kann einer wässerigen Milchsäurelösung durch wiederholtes Ausschütteln mit immer neuen Aetherportionen die Milchsäure allmälig ganz entziehen. Aus den milchsauren Salzen wird schon bei gewöhnlicher Temperatur die Milchsäure freigemacht durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Soll Milchsäure nachgewiesen werden, so stellt man stets zuerst die freie Säure dar, wenn sie nicht etwa selbst schon im reinen Zustande vorliegt. Die Darstellung aus dem Untersuchungsobjecte geschieht auf folgende Weise: Man bereitet eine wässerige Lösung, säuert dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure stark an und schüttelt in einem Schüttelkölbchen (Fig. 2) mit Aether aus. Die von der wässerigen Flüssigkeit getrennte ätherische Lösung wird in ganz gelinder Wärme in einer flachen Glasschale verdunstet. Bei Gegenwart von Milchsäure bleibt dieselbe nach dem Verdampfen des Aethers als farbloser, sauer reagirender und sauer schmeckender Syrup zurück.

Fig. 2.

Wenn man diese syrupförmige Milchsäure in einer Eprouvette erwärmt, so fängt sie erst über dem Siedepunkt des Wassers zu sieden an, es verdampft ein Theil der Milchsäure unverändert, ein anderer Theil aber wird durch die Hitze zerlegt in Wasser und in Milchsäureanhydrid; dieses letztere bleibt (wenn man nicht zu stark erhitzt hat) als eine braungelbe, bei gewöhnlicher Temperatur feste, in der Wärme dünnflüssige, bitter schmeckende Substanz zurück, welche in Alkohol, sowie in Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich ist und durch anhaltendes Kochen mit Wasser in Milchsäure übergeht.

Hat man die soeben angeführten Eigenschaften der freien Milchsäure beobachtet, so kann man noch das Zink-, Kalk- und Zinnoxydul-Salz darstellen, welche einige für die Milchsäure charakteristische Eigenschaften besitzen. Um das Kalksalz zu

[1] Die Milchsäure bringt weder mit Eisenchlorid, noch mit salpetersaurem Silber, noch mit essigsaurem Blei eine charakteristische Reaction hervor. Hat man also bei der systematischen Prüfung auf organische Säuren diese drei Reagentien ohne Erfolg angewendet, so kann man Milchsäure vermuthen und dieselbe durch die hier angeführten Reactionen nachweisen.

erhalten, löst man die syrupdicke Milchsäure in Wasser, erhitzt zum Sieden und trägt gefällten kohlensauren Kalk in kleinen Portionen ein, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, hierauf filtrirt man und dampft das Filtrat auf ein kleines Volumen ab; nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich der milchsaure Kalk als weisse, harte Krystallmasse ab, welche unter dem Mikroskope halbkugelförmige, mit Nadeln besetzte Aggregate zeigt. Der milchsaure Kalk ist in heissem Wasser, sowie in heissem Weingeist leicht löslich, in kaltem Wasser und besonders in kaltem Weingeist viel schwerer löslich.

Das milchsaure Zink wird durch Kochen der in Wasser gelösten Milchsäure mit kohlensaurem Zink, Filtriren der Flüssigkeit und Eindampfen des Filtrates auf ein kleines Volumen erhalten. Aus der abgekühlten Flüssigkeit krystallisirt das milchsaure Zink in farblosen Krystallen aus, die unter dem Mikroskope als einzelne deutlich ausgebildete Prismen oder als Aggregate von nadelförmigen Krystallen erscheinen. Das milchsaure Zink ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol selbst bei Siedehitze beinahe unlöslich.

Milchsaures Zinnoxydul erhält man, wenn eine durch Natronlauge genau neutralisirte wässerige Milchsäurelösung mit Zinnchlorür versetzt wird; es scheidet sich als weisser krystallinischer Niederschlag ab, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist und beim Kochen mit Wasser zerlegt wird, wobei Milchsäure und nur Spuren von Zinn in Lösung gehen.

Systematischer Gang zur Erkennung der wichtigsten Alkaloïde.

Die Alkaloïde sind stickstoffhaltige organische Verbindungen, welche man hinsichtlich ihrer chemischen Constitution als Abkömmlinge des Ammoniaks betrachten kann. Sie verhalten sich bei vielen Reactionen analog dem Ammoniak, sie reagiren in ihren Lösungen alkalisch und verbinden sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen.

Von den Alkaloïden, mit welchen wir uns hier beschäftigen wollen, sind zwei flüssig und ganz unverändert flüchtig, nämlich Coniin und Nicotin[1]), die übrigen sind fest, meist krystallinisch und lassen sich mit Wasser nicht überdestilliren; wenn sie für sich allein erhitzt werden, so sublimirt ein Theil unzersetzt, ein anderer Theil wird zersetzt.

Wenn die Alkaloïde für sich allein in einer Epronvette oder in einem Kölbchen rasch erhitzt werden, so treten alkalisch reagirende Dämpfe auf, die man erkennen kann, indem man über die Mündung der Röhre befeuchtetes rothes Lakmuspapier hält,

[1]) Diese beiden Alkaloïde lassen sich mit Wasserdämpfen überdestilliren.

welches blau wird. Diese alkalisch reagirenden Dämpfe können aus dem unverändert abdestillirenden Alkaloïd oder aus dessen stickstoffhaltigen Zersetzungsproducten, nämlich Ammoniak oder substituirten Ammoniaken (z. B. Methylamin) bestehen.

Die Alkaloïde sind im freien Zustande fast durchgehends im Wasser schwer löslich [1]), dagegen in Alkohol, Aether, Amylalkohol, Chloroform leichter löslich. [2]) Anders verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit die Salze der Alkaloïde; diese sind in Wasser, sowie in Weingeist leicht löslich, in den andern genannten Lösungsmitteln aber (bis auf wenige Ausnahmen) fast unlöslich.

Es gibt einige „allgemeine Alkaloïd-Reagentien", welche die wässerigen Lösungen der Salze fast aller Alkaloïde fällen; diese Reagentien sind daher sehr geeignet zur Entscheidung der Frage, ob ein gegebener organischer Körper ein Alkaloïd ist. Die meisten der durch diese Reagentien bewirkten Reactionen sind sehr empfindlich, d. h. es werden selbst in sehr verdünnten Lösungen der Alkaloïdsalze durch die allgemeinen Alkaloïdreagentien noch Niederschläge oder wenigstens Trübungen hervorgebracht. Die wichtigsten dieser allgemeinen Reagentien und die durch dieselben erzeugten Reactionen sind folgende:

1. Kaliumquecksilberjodid erzeugt weisse oder gelbliche Niederschläge, die in Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure unlöslich sind.

2. Kaliumwismuthjodid erzeugt orangefarbene Niederschläge, doch muss die Alkaloïdlösung mit verdünnter Schwefelsäure ziemlich stark angesäuert sein. (Veratrinlösungen werden durch dieses Reagens nur schwach getrübt.)

3. Phosphormolybdänsäure erzeugt hellgelbe bis bräunlichgelbe Niederschläge, welche in Wasser und verdünnten Mineralsäuren (die Phosphorsäure ausgenommen) fast unlöslich sind. Essigsäure löst die Niederschläge in der Kochhitze auf; auch alkalische Laugen und Lösungen von kohlensauren Alkalien lösen diese Niederschläge unter Zersetzung auf, bei welcher das Alkaloïd frei wird und durch Ausschütteln der Lösung mit Aether, Chloroform oder Amylalkohol gewonnen werden kann.

4. Metawolframsäure, sowie Phosphorwolframsäure erzeugen weisse, flockige Niederschläge, welche sich den durch Phosphormolybdänsäure erzeugten sehr ähnlich verhalten. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich.

5. Jod-Jodkalium [3]) erzeugt braune Niederschläge, die sich besonders gut abscheiden, wenn die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wird.

---

[1]) Colchicin löst sich im Wasser leicht auf.

[2]) Krystallinisches Morphin ist in Aether fast unlöslich.

[3]) Dieses Reagens wird durch Auflösen von freiem Jod in Jodkaliumlösung dargestellt, es soll ungefähr 10 Gramm Jod im Liter enthalten.

6. Gerbsäure (Tannin) erzeugt weisse oder gelbliche Niederschläge, die Lösungen müssen neutral oder doch nur ganz schwach sauer sein.

7. Platinchlorid erzeugt weisslichgelbe bis citronengelbe, meist sofort oder nach einigem Stehen krystallinische Niederschläge, von denen manche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind, weshalb man die Reaction am besten in alkoholischer Lösung vornimmt.

8. Goldchlorid erzeugt gelbe oder weisslichgelbe, theils amorphe, theils krystallinische Niederschläge.

Für die Reactionen mit Platinchlorid und Goldchlorid sollen die Lösungen der Alkaloïdsalze nicht zu verdünnt sein, weil viele der entstehenden Platin- und Goldverbindungen nicht gar zu schwer löslich sind.

Es ist nicht immer nöthig, alle angeführten 8 allgemeinen Reagentien anzuwenden, wenn es sich darum handelt, die Anwesenheit eines Alkaloïdes zu constatiren, man wird in der Regel die Anwendung dieser allgemeinen Reagentien auf Kaliumquecksilberjod oder Kaliumwismuthjodid, Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure, Jod-Jodkalium und Gerbsäure, also im Ganzen auf 4 beschränken.

Hat man durch die Vorprüfung und durch die allgemeinen Reagentien festgestellt, dass ein Alkaloïd überhaupt vorliegt, so handelt es sich weiter um dessen specielle Ermittelung. Zu diesem Behufe untersucht man zunächst das Verhalten gegen Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, indem man das Alkaloïd auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergiesst; die Alkaloïde lassen sich nämlich nach ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure in 3 Gruppen eintheilen, indem sie entweder ungefärbt bleiben, oder gelb, roth und braun gefärbt werden. Nach der Prüfung mit concentrirter Schwefelsäure werden die folgenden Special-Reactionen ausgeführt.

I. Gruppe.

Concentrirte Schwefelsäure bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Farbenveränderung.

Atropin. Die anfangs farblose Lösung des Atropins wird nach einiger Zeit roth und zuletzt braun. Wenn man diese Lösung in Schwefelsäure erwärmt, so tritt ein angenehmer Geruch auf, der an den Geruch von Orangenblüthen oder, wie Andere behaupten, an den Geruch der Spiraea ulmaria erinnert. Dieser Geruch tritt noch deutlicher auf, wenn man auf folgende Weise verfährt: Auf einem Uhrglase werden einige Tropfen Schwefelsäure mit einigen Körnchen von chromsaurem Kalium oder molybdänsaurem Ammoniak gemengt und darauf über einer kleinen Flamme auf circa 150° C. erhitzt; in dieses heisse Gemische wird nun das gepulverte Alkaloïd eingetragen und hierauf werden einige Tropfen Wasser eingespritzt.

Brucin. Absolut reine, von jeder Spur Salpetersäure freie Schwefelsäure löst das Brucin bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit; enthält die Schwefelsäure aber selbst nur die geringste Spur von Salpetersäure, so wird die Lösung rosenroth; auf Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure wird die Flüssigkeit intensiv roth und bald darauf gelb. Die gelbe Lösung wird, wenn man sie stark mit Wasser verdünnt, sowohl auf Zusatz von Zinnchlorür, als auch auf Zusatz von Schwefelammonium intensiv violett gefärbt.

Chinin. Die farblose Lösung des Chinins in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelb und braun; die mit Wasser stark verdünnte schwefelsaure Lösung zeigt sehr deutlich blaue Fluorescenz.

Wird die Auflösung eines Chininsalzes mit einigen Tropfen Chlorwasser versetzt, so tritt kaum eine Farbenänderung ein, wenn aber nun Ammoniak zugesetzt wird, so nimmt die Flüssigkeit eine prächtig smaragdgrüne Färbung an. — Wenn man zur Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser, dann etwas gelbes Blutlaugensalz und hierauf tropfenweise Ammoniak zusetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne dunkelrothe Farbe an. — Die Lösungen der Chininsalze werden durch Jodkalium nicht gefällt.

Chinidin. Das Chinidin zeigt fast alle Reactionen, welche dem Chinin zukommen, unterscheidet sich aber von dem letzteren durch sein Verhalten gegen Jodkalium; die neutralen Lösungen der Chinidinsalze werden nämlich durch Jodkalium gefällt, der Niederschlag ist weiss, pulvrig und sowohl in Wasser, als Weingeist sehr schwer löslich.

Cinchonin. Die Lösung des Chinchonins in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen braun und schwarz. — Die sauren Lösungen des Cinchonins fluoresciren nicht. — Versetzt man die Lösung eines Cinchoninsalzes mit Chlorwasser und dann mit Ammoniak, so entsteht ein gelblichweisser Niederschlag. — Aus den neutralen Lösungen der Cinchoninsalze scheidet sich auf Zusatz von Ferrocyankalium ein flockiger, farbloser Niederschlag von Ferrocyancinchonin aus, der sich in einem Ueberschusse des Ferrocyankaliums bei vorsichtigem Erwärmen löst, nach dem Erkalten der Flüssigkeit aber in der Form goldgelber, glänzender Krystalle ausscheidet.

Coffeïn. Die Lösung des Coffeïns in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen in Folge von eintretender Verkohlung schwarz.

Wird Coffeïn entweder mit frischbereitetem Chlorwasser oder mit Salpetersäure übergossen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet, so bleibt ein Abdampfrückstand, welcher sich bei Berührung mit Ammoniakdämpfen prächtig rothviolett färbt, durch einen Ueberschuss von Ammoniak wird die Reaction aufgehoben.

Coniin. Reines, farbloses Coniin wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt [1], erwärmt man nach dem Zusatz der Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit allmälig rothbraun. — Das Coniin ist im reinen Zustande eine farblose ölige Flüssigkeit, die höchst charakteristisch unangenehm nach Mäuseurin riecht; wenn man ein Coniinsalz mit Kalilauge versetzt, so wird das Coniin frei und es tritt zugleich dessen charakteristischer Geruch auf. — Das Coniin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ungefähr 100 Theilen Wasser zu einer klaren, alkalisch reagirenden Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen trübt und beim Abkühlen wieder klärt; das Coniin ist nämlich in kaltem Wasser leichter löslich, als in heissem Wasser. — Chlorwasser erzeugt in einer wässrigen Coniinlösung eine intensive weisse Trübung. — Das charakteristischeste Kennzeichen für das Coniin ist sein Geruch.

Morphin. Die Lösung von Morphin in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und färbt sich auch nicht beim Erwärmen auf 100°. — Wenn man eine solche Lösung etwa $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten einen Tropfen verdünnte Salpetersäure und wenige Tropfen Wasser zusetzt, so entsteht (besonders bei gelindem Erwärmen) eine violettrothe Färbung. — Eine vollkommen neutrale Lösung von Eisenchlorid [2] färbt concentrirte Lösungen von Morphinsalzen schön blau. Hat man ein Morphinsalz zu prüfen, so kann die mit wenigen Tropfen Wasser bereitete Lösung auf einem Uhrglase, das man zweckmässig auf ein weisses Papier stellt, direct mit einem Tropfen der verdünnten Eisenchloridlösung versetzt werden (grosser Ueberschuss des Eisensalzes ist zu vermeiden). Liegt freies Morphin vor, so muss dasselbe zuerst in ein Salz verwandelt werden und dies geschieht am besten, indem man mit verdünnter Salzsäure tropfenweise bis zur sauren Reaction versetzt und dann, um die

---

[1]) Das Coniin färbt sich beim Aufbewahren in Folge der Einwirkung der atmosphärischen Luft zuerst gelb, dann braun. Wenn man ein solches, nicht mehr farbloses Coniin mit concentrirter Schwefelsäure mischt, erhält man allerdings eine gelbe oder bräunliche Flüssigkeit.

[2]) Das käufliche Eisenchlorid und die daraus bereiteten Lösungen enthalten in der Regel freie Salzsäure; eine neutrale Eisenchloridlösung erhält man, wenn man zu der sauren Lösung tropfenweise eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Natron hinzufügt, bis die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln schwach getrübt bleibt. Statt des Eisenchlorids kann man für die Morphinreaction mit Vortheil Eisenoxydammoniakalaun anwenden; es wird ein kleiner Krystall von dieser Verbindung in die Lösung des Morphinsalzes eingetragen, worauf die charakteristische blaue Färbung sofort um den Krystall herum entsteht. Der Eisenoxydammoniakalaun ist leichter ohne freie Säure herzustellen, als das Eisenchlorid, und darum enthält auch schon das käufliche Alaunpräparat gewöhnlich keine freie Säure.

freie Säure zu entfernen, auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft: der Abdampfrückstand ist zur Reaction geeignet.

Strychnin. Eine sehr charakteristische Reaction auf das Strychnin besitzen wir in der Einwirkung verschiedener oxydirender Substanzen auf die Lösung des Strychnins in concentrirter Schwefelsäure, durch welche eine schöne blauviolette Färbung der Lösung hervorgebracht wird. Als oxydirende Substanz kann man anwenden: Chromsäure, rothes chromsaures Kali, Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd, Ferridcyankalium und Ceroxyd. Die Reaction wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt: Man bereitet auf einem Uhrglase die Lösung des Strychnins in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und gibt nun an den Rand der Flüssigkeit ein Körnchen, oder einige Stäubchen eines der aufgezählten Oxydationsmittel, worauf man das Uhrglas so neigt, dass Lösung und festes Oxydationsmittel einander berühren. Sobald dies geschehen ist, bildet sich um das Oxydationsmittel herum die violette Färbung aus.

II. Gruppe.

Concentrirte Schwefelsäure färbt bei gewöhnlicher Temperatur gelb.

Aconitin. Das Aconitin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure zu einer gelben Flüssigkeit, welche bald braun wird und nach mehreren Stunden eine violette Färbung annimmt. — Wird Aconitin mit gewöhnlicher Phosphorsäure erwärmt, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, die allmälig bei fortgesetztem Erwärmen violett wird.

Colchicin. Die Lösung von Colchicin in concentrirter Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur bereitet, ist intensiv orangegelb: wird zu dieser gelben Lösung ein Tropfen concentrirter Salpetersäure hinzugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst blau, dann violett, braun, endlich hellgelb.

Physostigmin. Concentrirte Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur das Physostigmin zu einer gelben Flüssigkeit auf. — Verdünnte Schwefelsäure löst das Physostigmin zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Verdampfen blau wird. — Auf Zusatz von Ammoniak nimmt die mit verdünnter Schwefelsäure bereitete farblose Physostigmin-Lösung sofort eine rothe Färbung an. — Chlorkalklösung färbt das Physostigmin intensiv roth: ein Ueberschuss von Chlorkalk zerstört diese Farbe.

Veratrin. Schwefelsäure löst das Veratrin bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Anfangs gelben Flüssigkeit, welche aber bald ihre Farbe durch Orange in Roth, endlich in Karminroth ändert. — Das Veratrin färbt sich, wenn es mit Salzsäure gekocht wird, prächtig roth; aus dieser rothen Flüssigkeit fällt Zinnchlorür einen violetten Niederschlag.

III. Gruppe.

Concentrirte Schwefelsäure färbt bei gewöhnlicher Temperatur braun.

Digitalin[1]) wird von concentrirter Schwefelsäure zu einer braunen Flüssigkeit gelöst, welche auf Zusatz einiger Tropfen Bromwasser violett wird.

Nicotin. Concentrirte Schwefelsäure mit Nicotin bei gewöhnlicher Temperatur gemengt, erzeugt unter lebhafter Erwärmung eine braune Flüssigkeit. — Das freie Nicotin ist eine ölige Flüssigkeit, die im ganz reinen Zustande farblos ist, an der Luft aber sehr bald braun wird und dabei verharzt. Das Nicotin besitzt einen eigenthümlichen, intensiven, an Tabak erinnernden Geruch, der natürlich auch auftritt, wenn man ein Nicotinsalz mit Kalilauge versetzt, wobei Nicotin frei wird; dieser Geruch des Nicotins ist dessen charakteristischeste Eigenschaft.

Qualitative Analyse auf trockenem Wege.

Das Princip der „Analyse auf trockenem Wege“ besteht darin, dass die Körper entweder für sich allein oder in Verbindung mit Reagentien hohen Temperaturen ausgesetzt und dass die dabei auftretenden physikalischen und chemischen Erscheinungen beobachtet werden, aus denen dann auf die Anwesenheit der ihnen entsprechenden Elemente geschlossen wird. Nach der Art der Ausführung wird die Analyse auf trockenem Wege gewöhnlich eingetheilt: in die *Löthrohranalyse*, die *Bunsen'schen Flammenreactionen* und die *Spectralanalyse*.

Die Analyse auf trockenem Wege ist kaum geeignet, jene auf nassem Wege zu ersetzen, zumal, wenn complicirt zusammengesetzte Untersuchungsobjecte vorliegen. Handelt es sich aber um die Voruntersuchung einer ganz unbekannten Substanz, um den Nachweis eines einzigen, bestimmten Elementes in einer Verbindung oder in einem Gemenge, endlich um bestätigende Reactionen für irgend einen auf nassem Wege abgeschiedenen Körper, so wird man den trockenen Weg kaum entbehren können. Ein sehr grosser Vortheil der Analyse auf trockenem Wege liegt darin, dass ihre Methoden mit viel geringeren Mengen von Substanz noch deutliche Reactionen geben, als die Methoden des nassen Weges.

Der praktische Chemiker verbindet zweckmässig bei Untersuchungen den nassen mit dem trockenen Wege; bei einiger Uebung und Erfahrung ist es nicht schwer, zu entscheiden, wo der eine oder der andere mit mehr Vortheil anzuwenden ist.

---

[1]) Das Digitalin der Pharmakopoe ist kein Alkaloïd und auch kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge. Aus rein praktischen Gründen wurde dasselbe in dieses Capitel einbezogen.

Seit dem Bestehen der Bunsen'schen Flammenreactionen und der Spectralanalyse ist die Löthrohranalyse bei den Chemikern stark ausser Gebrauch gekommen; sie ist aber für solche, die in kleineren Orten leben und nicht über Leuchtgaseinrichtung verfügen, sehr wichtig, weshalb sie in diesem Buche aufgenommen ist.

Löthrohranalyse.

Die Löthrohranalyse erfordert folgende Vorrichtungen:

Fig. 3.

1. Zur Erzeugung der geeigneten Flamme: eine Oellampe, Kerze, Weingeistlampe und ein Löthrohr.

Das Löthrohr dient zum Einblasen von Luft in eine Flamme, es besteht aus einer ungefähr 20 Centimeter langen Röhre (Windrohr), welche an einem Ende mit einem Mundstücke aus Horn versehen und am andern Ende in ein kurzes cylindrisches Gefäss, den sogenannten Windkasten, eingepasst ist, welcher noch ein zweites kürzeres mit einer fein durchlöcherten Platinspitze versehenes Rohr (Ausströmungsrohr) trägt. Wird durch das an den Mund angepresste Mundstück Luft eingeblasen, so entweicht dieselbe, nachdem sie den Weg durch den Windkasten genommen (wo sich mitgerissene Speicheltröpfchen ablagern) in einem feinen, kräftigen Strahle durch die Oeffnung der Platinspitze. Das Löthrohr wird jetzt gewöhnlich (mit Ausnahme des Mundstückes und der Platinspitze) aus Neusilber angefertigt.

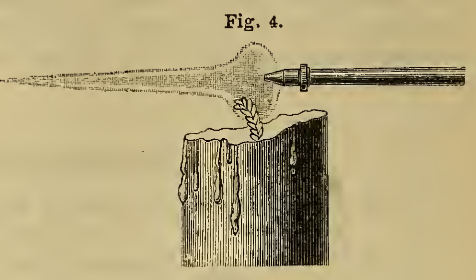
2. Als Unterlage für die mit der Löthrohrflamme zu untersuchenden Körper: ein prismatisches Stück Holzkohle, ein Platinblech, einen Platindraht und verschieden geformte Glasröhren.

3. Einige Reagentien, welche man auf die zu untersuchenden Körper in der Hitze einwirken lässt; die gebräuchlichsten Löthrohrreagentien sind: wasserfreie Soda, Cyankalium, Kohle, Borax, saures schwefelsaures Kali und eine Auflösung von salpetersaurem Kobalt.

Bei den meisten Löthrohrreactionen spielt die oxydirende oder die reducirende Wirkung der Flamme eine wichtige Rolle, man muss deshalb bei der Anwendung des Löthrohres mit Sicherheit die Oxydationsflamme und Reductionsflamme herzustellen verstehen.

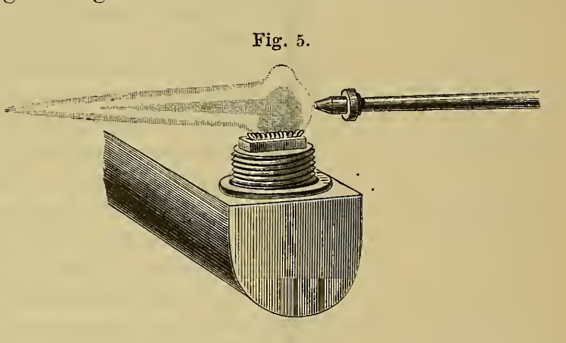
Die Oxydationsflamme (siehe Fig. 4) entsteht als spitze, blaue, nicht leuchtende Flamme, wenn man die Löthrohrspitze dicht über dem Dochtende einer Kerze oder Oellampe in die Flamme einführt, u. zw. ungefähr bis zu einem Drittel der Flammenbreite und dann einen kräftigen Luftstrom einbläst; die äusserste Spitze der Flamme wirkt oxydirend und diesen Flammentheil lässt man also bei Löthrohrproben auf die zu untersuchenden Körper einwirken, wenn man oxydiren will.

Fig. 4.



Die Reductionsflamme (siehe Fig. 5) mit ihrem stark leuchtenden Kern erhält man, wenn das Löthrohr ein wenig über dem Dochtende einer Kerze oder Lampe an den Flammensaum angehalten und dann gelinde geblasen wird. Der leuchtende Theil der stumpfen Flamme enthält glühende Kohlenpartikelchen, welche reducirend wirken. Will man also mit der Löthrohrflamme reduciren, so wird der zu reducirende Körper der Wirkung des leuchtenden Theiles der Reductionsflamme ausgesetzt, indem man den Körper an einem Platindraht befestigt in den reducirenden Flammentheil hineinhält oder indem man ihn auf Kohle legt und die Flamme so dirigirt, dass ihr leuchtender Theil den Körper allseitig umspült.

Fig. 5.



Die bei der Löthrohranalyse häufig in Anwendung kommenden Methoden sind folgende:

Prüfung im Kölbchen. Die Probe wird in einem Glaskölbchen von der Form, wie es in Fig. 1 (Seite 3) dargestellt ist, über einer Weingeistflamme erhitzt, u. zw. anfangs gelinde, später bis zur Rothgluth. Dieser Versuch lehrt, ob die Substanz flüchtig ist, ob sie verkohlt, ob sie sich zersetzt und flüchtige Zersetzungsprodukte, wie Wasser, flüchtige Säuren oder theerartige Körper (bei organischen Substanzen), Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel liefert. Man hat deshalb bei dieser Probe im Kölbchen besonders sein Augenmerk darauf zu richten, ob sich in dem oberen Theile ein Sublimat oder ein flüssiges Destillationsprodukt ansetzt, welches dann näher zu untersuchen ist.

Prüfung im Kölbchen mit Cyankalium und Soda. Die Probe wird mit dem vierfachen Volumen von wasserfreier Soda und ebensoviel Cyankalium gemengt und das vorher in einem kleinen Schälchen gelinde erwärmte Gemenge in das Kölbchen eingefüllt, worauf man den Kölbchenhals mit einer kleinen Rolle von Filtrirpapier reinigt. Der Bauch des Kölbchens wird erhitzt und man hat nun auf die Bildung eines Metallspiegels oder eines aus kleinen Metalltröpfchen bestehenden Beschlages zu achten (Arsen, Quecksilber).

Prüfung im Kölbchen mit saurem schwefelsauren Kali. Eine geringe Quantität der zu untersuchenden Substanz wird mit einigen Körnchen von saurem schwefelsauren Kali in einem Kölbchen oder in einer kurzen Eprouvette über der Flamme erhitzt. Man hat hier zu beobachten, ob sich Gase entwickeln und welche Eigenschaften in Bezug auf Farbe, Geruch, Brennbarkeit etc. dieselben haben.

Prüfung in einer offenen Glasröhre. Man bringt in eine ungefähr 12 Mm. weite, an beiden Enden offene Röhre ein Körnchen oder etwas Pulver von der Probe und erhitzt darauf über der Lampe die Stelle der Röhre, wo die Probe liegt, während die Röhre schief gehalten wird, damit ein Luftstrom durch dieselbe streichen kann. Durch die frei zuströmende atmosphärische Luft kann bei dieser Operation eine Oxydation stattfinden und man hat deshalb dabei vorzüglich zu beobachten, ob nicht durch den Geruch wahrnehmbare Gase entweichen (schweflige Säure), ob sich in dem kälteren Theile der Röhre nicht ein Sublimat bildet (arsenige Säure, Antimonoxyd etc.).

Prüfung auf der Kohle oder dem Platinblech. Zur Prüfung auf der Kohle schneidet man sich lange vierseitige Prismen aus Holzkohle, die man für viele Proben verwenden kann, da jede der 4 Seiten für mehrere Proben ausreicht. In die Kohle bohrt man eine kleine, seichte Grube, legt die zu untersuchende Substanz hinein und behandelt sie nach einander mit der Oxydations- und Reductionsflamme. Hiebei sind zu beobachten: Schmelzbarkeit. Farbenveränderung der Substanz, Färbung der Löthrohrflamme. Bildung von Beschlägen auf der Kohle, Abscheidung reducirter Metalle.

Man kann die Prüfung der Körper auf der Kohle auch unter Zusatz von manchen Reagentien prüfen, so empfiehlt es sich, wenn man eine Metallreduction ausführen will, etwas Soda oder ein Gemenge von Soda und Cyankalium zuzusetzen, wodurch die Reduction wesentlich erleichtert wird. Bei Anwendung von Soda hat man nach dem Erkalten ausser dem etwa entstandenen Metallkorn auch die Färbung der Schmelze zu beobachten (gelbe Färbung wird durch Chrom, blaugrüne durch Mangan hervorgebracht). Auch die Prüfung der Körper mit Kobaltlösung lässt sich sehr gut auf der Kohle ausführen; man bringt etwas von dem Pulver der zu untersuchenden Substanz in das Kohlengrübchen, giesst einen

Tropfen Kobaltlösung darauf, mischt beide mit einem Glasstäbchen gut durcheinander, so dass ein Teig entsteht und lässt auf denselben die Flamme einwirken. Nach dem Erkalten wird die Färbung der Probe beobachtet.

Viele Proben lassen sich statt auf der Kohle auf dem Platinblech ausführen, doch muss man sich gegenwärtig halten, dass das Platin mit vielen Metallen leicht schmelzbare Legirungen bildet. Wenn also z. B. Kupfer, Blei, Zinn, Silber u. s. w., kurz ein mit dem Platin sich legirendes Metall in der Probe zu vermuthen ist, dann ist das Platinblech zur Ausführung der Löthrohrreaction nicht geeignet, denn würde eines von den genannten Metallen frei werden, so entstände eine leicht schmelzbare Legirung desselben mit dem Platin und das Blech würde durchlöchert. Sehr gut und bequem lassen sich die Proben mit Soda auf dem Platinblech anstellen, bei denen man die oxydirende Wirkung der Luft braucht, so die Probe auf Chrom und Mangan. Man mischt etwas von der zu untersuchenden Substanz mit Soda, bringt die Mischung auf das Platinblech und erhitzt dasselbe von unten mit einer Gasflamme oder mit der Löthrohrflamme, bis die Mischung ruhig fliesst.

Prüfung auf dem Platindraht. Zu sehr vielen Löthrohrproben kann man als Unterlage für die zu prüfende Substanz den Platindraht anwenden, er gestattet ganz besonders die Prüfung mit äusserst geringen Quantitäten; überall dort, wo sich Metalle abscheiden, welche mit dem Platin leicht schmelzbare Legirungen liefern, ist selbstverständlich der Platindraht ebenso, wie das Platinblech ausgeschlossen. Man kann die Substanzen auf dem Platindrahte entweder für sich allein oder in Verbindung mit Reagentien, u. zw. vornehmlich mit Soda, Borax, Phosphorsalz, Kobaltlösung prüfen. Der zu verwendende Platindraht ist etwas stärker, als ein Pferdehaar und 8 bis 10 Cm. lang. Soll die Substanz allein in der Löthrohrflamme geprüft werden, so wickelt man das Ende des Drahtes einigemale um ein Körnchen der Substanz oder, wenn dieselbe pulverförmig ist, formt man mit Wasser einen dünnen Brei und streicht denselben in das aus dem Drahtende gebogene kleine Oehr. Die in dem Platindraht befestigte Substanz kann nun sowohl mit der Oxydations- als auch mit der Reductionsflamme behandelt werden und man hat bei jeder Operation die eintretenden Veränderungen, betreffend die Schmelzbarkeit, etwaiges Aufschäumen, Farbenveränderung der Substanz, Flammenfärbung u. s. w. zu beachten. Für die Prüfung am Platindraht unter gleichzeitiger Anwendung von Reagentien ist Folgendes zu bemerken: 1. Bei der Probe mit Kobaltlösung wird die am Platindraht befestigte Substanz mit Kobaltlösung befeuchtet und dann geglüht. 2. Bei der Probe mit Soda nimmt man zuerst mit dem Platindrahtöhr etwas Sodapulver auf, schmilzt es zu einer Perle, die nach dem Erkalten rein weiss sein muss; diese erkaltete Perle macht man feucht und streut eine Spur von dem

zu untersuchenden (gepulverten) Körper darauf. Sodann erhitzt man und beobachtet nach dem Erkalten vornehmlich die entstandene Färbung. 3. Für die Probe in der Boraxperle wird zuerst eine klare, reine Boraxperle hergestellt, indem man gepulverten Borax mit dem Platindrahtöhr aufnimmt und anfangs gelinde erhitzt, bis das (durch das Entweichen des Krystallwassers bedingte) Aufschäumen beendet ist, sodann mit dem Löthrohr stark und so lange, bis in dem Oehr des Drahtes der Borax zu einem vollkommen klaren Tropfen geschmolzen ist, der nach dem Erkalten absolut farblos und durchsichtig, wie Glas sein muss. Mit der etwas befeuchteten Boraxperle nimmt man nun Spuren der gepulverten Substanz auf, behandelt je nach Bedarf im Oxydations- oder Reductionsfeuer und beobachtet die Farbe der heissen, sowie der erkalteten Perle. Der Borax verbindet sich nämlich in der Schmelzhitze mit den Metalloxyden zu Verbindungen von glasartigem Aussehen, von denen manche eine sehr charakteristische Farbe haben.

Mit dem Phosphorsalz wird gerade so, wie mit dem Borax manipulirt; das Phosphorsalz erfordert etwas mehr Uebung und Aufmerksamkeit, weil es leicht schmilzt und abtropft und daher schwieriger eine geeignete Perle liefert.

Systematischer Gang der Löthrohranalyse.

Soll die Löthrohranalyse von gutem Erfolge begleitet sein, so müssen die Löthrohrreactionen in bestimmter Reihenfolge ausgeführt werden. J. Landauer[1]) hat einen systematischen Gang der Löthrohranalyse construirt, von dem das für den Zweck dieses Buches Wesentliche hier wiedergegeben ist.

Vorprüfung.

A. Beim Erhitzen im Kölbchen erfolgt:

1. *Gas- und Dampfbildung.*

Ist das Gas farb- und geruchlos, so kann es sein:

Wasser, herrührend von Hydraten oder Krystallwasser enthaltenden Körpern.

Sauerstoff, abgeschieden aus Oxyden edler Metalle, Superoxyden, salpetersauren, sowie chlorsauren Salzen.

Kohlensäure. Diese wird frei beim Glühen von vielen kohlensauren und oxalsauren Salzen.

Kohlenoxyd. Entsteht beim Glühen von oxalsauren und ameisensauren Salzen.

Ist das Gas farblos, aber riechend, so kann es sein:

Schweflige Säure, aus unterschwefligsauren, schwefligsauren und manchen schwefelsauren Salzen herrührend.

---

[1]) Siehe Zeitschrift für analytische Chemie, Jahrgang 1877, Seite 385.

Schwefelwasserstoff, durch die Zersetzung wasserhaltiger Sulfide entstanden.

Ist das Gas gefärbt und riechend, so kann es sein:

Untersalpetersäure (braun). Dieselbe entsteht beim Erhitzen der meisten salpetersauren Salze.

Jod (violett); wenn dasselbe frei vorhanden war, auch manche Jodide und jodsauren Salze liefern beim Glühen Jod.

Brom (braun), von freiem (flüssigen) Brom oder gewissen Brommetallen herrührend.

Chlor (grüngelb); entsteht beim Glühen einiger Metallchloride.

2. *Sublimatbildung.*

Ein weisses Sublimat kann bestehen aus:

Ammoniaksalzen; manche von ihnen sind unzersetzt flüchtig.

Quecksilberchlorür, sublimirt, ohne vorher zu schmelzen.

Quecksilberchlorid, schmilzt zuerst und sublimirt dann.

Antimonoxyd, schmilzt zu einer gelben Flüssigkeit und sublimirt dann in stark glänzenden Nadeln.

Arsenige Säure, sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, das Sublimat besteht aus octaëdrischen Krystallen, die mit der Loupe leicht erkannt werden können.

Ein schwarzes oder graues Sublimat liefern:

Arsen u. zw. metallisches Arsen und manche Arsenmetallverbindungen.

Quecksilber, Quecksilberamalgame und einige Quecksilberverbindungen. Das graue Sublimat besteht aus kleinen Metalltröpfchen, die bisweilen mit freiem Auge, leichter mit der Loupe erkennbar sind.

Farbige Sublimate liefern:

Schwefel, heiss gelbbraun, kalt schwefelgelb.

Antimonsulfide, heiss schwarz, kalt rothgelb.

Arsensulfide, heiss braunroth, kalt rothgelb.

Quecksilberjodid, gelb, wird durch Reiben mit einem Glasstab prachtvoll roth.

Zinnober, schwarz, wird beim Reiben roth.

3. *Farbenwechsel.*

Zinkoxyd, ändert die Farbe von weiss in gelb, beim Erkalten wieder in weiss.

Zinnoxyd, von weiss in gelbbraun, beim Erkalten in hellgelb.

Bleioxyd, in braunroth, beim Erkalten in gelb.

Wismuthoxyd, von weiss in orangegelb, beim Erkalten in citronengelb.

Quecksilberoxyd, von roth in schwarz, beim Erkalten roth, (flüchtig unter Bildung eines grauen Sublimates).

Eisenoxyd, von roth in schwarz, beim Erkalten roth (nicht flüchtig).

Quecksilberjodid, von roth in gelb, beim Erkalten roth.

Farbenwechsel zeigen endlich beim Erhitzen auch die wasserhaltigen Salze des Kobalts, Nickels, Eisens und Kupfers.

4. Schmelzen.

Alkalisalze.

5. Verkohlen.

Organische Substanzen.

6. Verknistern.

Chloride der Alkalimetalle.

B. Beim Erhitzen in einer beiderseitig offenen Glasröhre erfolgt:

1. Gas- und Dampfbildung.

Schweflige Säure, durch den Geruch zu erkennen, sie kann hier entstehen durch Oxydation von Schwefel sowie von Schwefelmetallen.

2. Sublimatbilduny.

Arsenige Säure, ein leicht flüchtiges von der erhitzten Probe entfernt abgelagertes Sublimat, entstanden aus Arsen oder Arsenverbindungen.

Antimonoxyd; weisser Rauch, das weisse Sublimat zum Theile flüchtig. Entstanden durch Oxydation aus Antimon oder Antimonverbindungen.

C. Beim Glühen auf Kohle auftretende Erscheinungen:

1. Die Schmelzbarkeit betreffend:

Schmelzbar sind: Alkali und einige Erdalkalisalze, Antimon, Blei, Cadmium, Wismuth, Zink, Zinn, (sämmtlich leicht schmelzbar); Kupfer, Silber, Gold (schwer schmelzbar).

Unschmelzbar sind; Salze der Erden und der alkalischen Erden, Kieselsäure, Eisen, Kobalt, Nickel, Platin.

2. Verpuffung.

Salpetersaure und chlorsaure Salze.

3. Aufblähen.

Borsaure Salze und Alaun blähen sich beim Erhitzen unter Abgabe des Wassers auf.

Eigentliche Untersuchung.

Auffindung der Basen.

I. Die Substanz wird auf der Kohle unter Zusatz von Soda[1]) mit der Reductionsflamme behandelt.

a) Es entsteht auf der Kohle ein Beschlag.

1. Ist der Beschlag weiss, leicht flüchtig, mit hellblauem Schein unter Verbreitung von Knoblauchgeruch verschwindend, so deutet er auf Arsen. — Beim Erhitzen der Substanz mit Cyankalium und Soda im Kölbchen entsteht ein Arsenspiegel.

2. Ist der Beschlag röthlichbraun, bunt, wie Pfauenfedern angelaufen, durch Oxydations- und Reductionsflamme leicht zu vertreiben, so deutet er auf Cadmium.

3. Ist der Beschlag heiss gelb, kalt weiss und durch die Flamme nicht zu vertreiben, so deutet er auf Zink. Der Zinkoxydbeschlag wird durch Befeuchten mit Kobaltsolution und darauffolgendes Glühen grün.

4. Ist der Beschlag bläulichweiss, flüchtig, durch die Oxydationsflamme vertreibbar und ist das reducirte Metallkorn weiss, spröde und oxydirbar, so ist Antimon vorhanden.

5. Ist der Beschlag heiss orange, kalt citronengelb und sowohl durch Oxydations- und Reductionsflamme ohne farbigen Schein vertreibbar; ist ferner das Metallkorn röthlichweiss, spröde, oxydirbar, so deutet dies auf Wismuth.

6. Ist der Beschlag heiss citronengelb, kalt schwefelgelb, durch Oxydations- und Reductionsflamme vertreibbar, wobei die Reductionsflamme sich schön blau färbt, ist ferner das Metallkorn weiss, ductil und leicht oxydirbar, so liegt Blei vor.

7. Ist der Beschlag heiss gelblich, kalt weiss, dicht an der erhitzten Probe abgelagert und nicht flüchtig, so rührt er von Zinn her; das Metallkorn ist in diesem Falle weiss, ductil und sehr leicht oxydirbar.

b) Es entsteht ein Metallkorn ohne Beschlag.

1. Das Korn ist weiss, ductil, lebhaft glänzend. — Silber.
2. Das Korn ist gelb, ductil, lebhaft glänzend. — Gold.
3. Das Korn ist kupferroth, ductil, oxydirbar. — Kupfer.

c) Es bleibt auf der Kohle ein grauer oder schwarzer Rückstand.

In diesem Falle geht man nach der folgenden unter II. beschriebenen Methode vor.

d) Die Substanz färbt, besonders nach dem Befeuchten mit Salzsäure, die Löthrohrflamme.

Tritt diese Erscheinung ein, so wird nach III. geprüft.

---

[1]) Liegt ein regulinisches Metall vor, so unterbleibt der Zusatz von Soda und das Metall wird für sich allein auf der Kohle behandelt.

e) Die Substanz hinterlässt auf der Kohle einen weissen, leuchtenden Rückstand.

Man prüft nach IV.

f) Die Substanz verflüchtigt sich vollständig.

Man prüft nach V.

II. Prüfung in der Boraxperle.

Wird die Boraxperle weder im Oxydationsfeuer noch im Reductionsfeuer gefärbt, so prüft man nach IV. weiter. Nimmt dagegen die Boraxperle eine Färbung an, so ist zu untersuchen, wie die Färbung im Oxydationsfeuer, wie im Reductionsfeuer, wie in der Hitze, wie nach dem Abkühlen beschaffen ist. Die folgende Tabelle enthält die Färbungen der Boraxperlen, welche durch die wichtigsten Metalle hervorgebracht werden.

Die Farbe der Perle ist:

In der Oxydationsflamme		In der Reductionsflamme		bei Anwesenheit
heiss	kalt	heiss	kalt	von:
grün	blaugrün	farblos	braun	Kupfer
blau	blau	blau	blau	Kobalt
violett b. schw.	rothviolett	farblos	farblos bis rosa	Mangan
violett	rothbraun	gelblichgrau	gelblichgrau	Nickel
rothgelb	farblos	grün	bouteillengrün	Eisen
gelb	grasgrün	grün	smaragdgrün	Chrom

III. Prüfung am Platindraht in der nicht leuchtenden Flamme auf die Flammenfärbung:

Die Flammenfärbung ist:

violett, deutet auf Kalium,
gelb, „ „ Natrium,
karminroth, „ „ Lithium,
gelbgrün, „ „ Baryum,
rothgelb, „ „ Calcium,
karminroth, „ „ Strontium,

grün, nach Befeuchten mit Salzsäure blau, deutet auf Kupfer, spargelgrün, besonders nach Befeuchten mit Schwefelsäure, deutet auf Borsäure.

IV. Prüfung mit Kobaltlösung auf Kohle.

Eine blaue, unschmelzbare Masse deutet auf Aluminium, oder phosphorsaure Erden, oder kieselsaure Erden.

Ein blaues Glas deutet auf borsaure oder phosphorsaure Alkalien.

Eine fleischfarbene Masse deutet auf Magnesium.

Eine grüne Masse deutet auf Zinkoxyd, Zinnoxyd oder Antimonoxyd.

V. Prüfung mit Soda im Kölbchen.

Entsteht ein aus kleinen Metallkügelchen bestehendes Sublimat, so rührt es von Quecksilber her.

Entwickelt sich der Geruch des Ammoniak's, so ist eine Verbindung von Ammoniak zugegen.

Auffindung der Säuren.

VI. Prüfung mit saurem schwefelsaurem Kali im Kölbchen.

Entweichen rothbraune Dämpfe vom Geruche der salpetrigen Säure, so ist vorhanden: Salpetersäure oder salpetrige Säure.

Entweicht ein gelbgrünes, nach Chlor riechendes Gas, so weist dies auf Chlorsäure hin.

Entweicht ein violetter Dampf, so deutet er auf Jod.

Entweicht ein rothbrauner Dampf vom charakteristischen Geruche des Broms, — Brom.

Farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende, mit Ammoniakdampf dichte weisse Nebel bildende Dämpfe sind Chlorwasserstoff.

Ein farbloses, an der Luft rauchendes, sehr stechend riechendes, das Glas ätzendes Gas, — Fluorwasserstoff.

Farbloses, nach Schwefelwasserstoff riechendes, mit blauer Flamme brennendes Gas, — Schwefelwasserstoff.

Farbloses nach brennendem Schwefel riechendes Gas, — schweflige Säure.

Farbloser, nach Essigsäure riechender Dampf, — Essigsäure.

Farbloses, nach Blausäure riechendes Gas, — Blausäure.

Farbloses Gas, welches Kalkwasser trübt, — Kohlensäure.

Farb- und geruchloses, mit blauer Flamme brennendes Gas, — Kohlenoxyd.

NB. Schwefelsäure, sowie Schwefel in der Verbindungsform der Sulfide liefern bei Behandlung mit Soda auf der Kohle Schwefelnatrium, welches nach dem Erkalten an der Luft wie Schwefelleber riecht und, befeuchtet auf ein blankes Silberblech oder auf eine Silbermünze gebracht, daselbst einen dunkelbraunen, mit Wasser nicht wegzuwaschenden Fleck erzeugt, der von Schwefelsilber herrührt.

Bunsen's Flammenreactionen.

Bunsen[1]) hat gezeigt, dass fast alle Reactionen, welche man mittelst der Löthrohrflamme erhält, leichter und präciser in der Flamme des Bunsen'schen Brenners hervorgebracht werden

---

[1]) Flammenreactionen von R. Bunsen, Heidelberg, Verlag von Gustav Koester, 1880.

können. Die eigenthümliche Beschaffenheit dieser Flamme lässt sie zu manchen Reactionen verwenden, welche man mit der Löthrohrflamme nicht ausführen kann und so ist es möglich, dass man die geringsten Spuren mancher nebeneinander vorkommenden Stoffe noch mit Hilfe der Flammenreactionen leicht und sicher entdecken kann, wo die Löthrohranalyse und andere feine analytische Methoden im Stiche lassen.

Die wichtigsten Erfordernisse zur Ausführung der Bunsenschen Flammenreactionen sind: ein Bunsen'scher Gasbrenner mit regulirbarer Lufteinströmung, Platindrähte von der Dicke eines Pferdehaares und 8 bis 10 Cm. Länge, dünne Asbeststäbchen (ihre Dicke soll nicht mehr als 1/4 der Dicke eines gewöhnlichen Zündhölzchens betragen), Kohlenstäbchen, welche aus den sogenannten Holzfäden hergestellt sind, die zur Erzeugung der Zündhölzchen dienen[1]), kleine Porcellanschalen, die aussen und innen glasirt sind (am besten Berliner Schalen), eine kleine Achatschale, eine magnetische Federmesserklinge, kleine dünnwandige Glasröhrchen von 3 Mm. Durchmesser und 3 bis 5 Cm. Länge, vor der Lampe aus einem schwer schmelzbaren weiten Glasrohre ausgezogen, endlich eine Anzahl von Reagentien, und zwar neben den im chemischen Laboratorium alltäglich gebrauchten noch: rauchende Jodwasserstoffsäure, Zinnchlorür und Brom.

Die wichtigsten Theile der Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners.

Die Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners setzt sich, wie aus der in Fig. 6 gegebenen Darstellung zu ersehen ist, aus folgenden drei Hauptheilen zusammen:

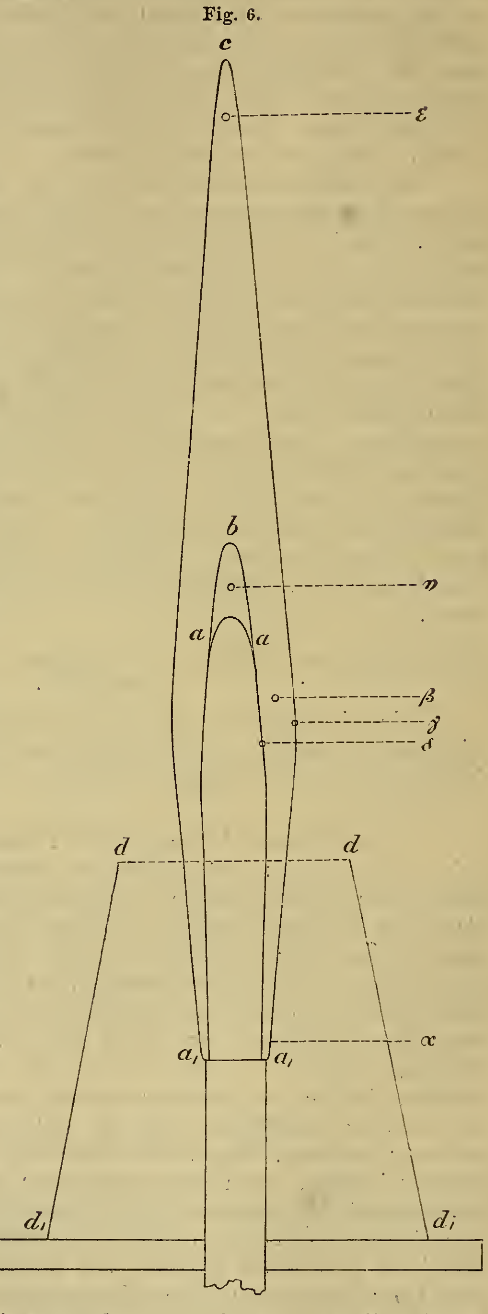
---

[1]) Die Kohlenstäbchen für die Flammenreactionen bereitet man sich am besten so: Die käuflichen Holzfäden werden in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre geschichtet, so dass die Röhre möglichst angefüllt ist, das offene Ende wird mit einem durchbohrten Kork verschlossen, dessen Bohrung eine gebogene Glasröhre trägt. Ist die Röhre beschickt, so legt man sie in einen Verbrennungsofen, so dass das verkorkte Ende etwa 10 bis 15 Cm. aus dem Ofen herausragt; das Ende der im Korke befestigten rechtwinkligen Glasröhre taucht man in ein mit Wasser gefülltes Glas. Nunmehr beginnt man Anfangs gelinde, später energischer zu erhitzen, die trockene Destillation und mit ihr Gas-, Wasser- und Theerentwicklung beginnen. Wenn keine Gase mehr entweichen, ist die Verkohlung beendet, dann wird das Feuer im Verbrennungsofen unterbrochen und das gebogene Glasrohr aus dem Wasser gehoben. Nach dem Erkalten sind die verkohlten Holzstäbchen sofort verwendbar. Man kann auch durch Erhitzen von Holzstäbchen in einer Eprouvette über einer Lampe sich kleine Kohlenstäbchen herstellen, doch gelingt es nicht so gut, wie im Verbrennungsrohre.

A. dem dunklen Kegel *a, a, a a,* welcher die kalten, mit ungefähr 62 Procent atmosphärischer Luft gemengten Leuchtgase enthält.

B. dem Flammenmantel *a, c a, b,* der von dem brennenden Gemische von Luft und Leuchtgas gebildet wird.

C. der leuchtenden Spitze *a b a,* welche die normal, d. h. bei vollkommen geöffneten Zuglöchern (für die Zuströmung der atmosphärischen Luft) brennende Flamme nicht zeigt, und welche daher jedesmal, wenn sie zu Reactionen gebraucht wird, erst durch entsprechendes, theilweises Schliessen der Luftzuglöcher an der Lampe in erforderlicher Grösse hergestellt werden muss.



In diesen drei Haupttheilen der Flamme finden sich die folgenden sechs Reactionsräume:

1. **Die Flammenbasis.** Sie liegt bei α. Ihre Temperatur ist eine verhältnissmässig sehr niedrige, weil das hier verbrennende Gas durch die von unten zuströmende kalte Luft abgekühlt und weil überdies der kalte Rand des Brennerrohres eine erhebliche Wärmemenge abführt. Wenn man Gemenge mehrerer flammenfärbender Substanzen an diese Flammenbasis gebracht, so gelingt es oft, die leichter

flüchtigen auf Augenblicke allein zu verdampfen und dadurch die ihnen eigenthümlichen Flammenfärbungen zu erzeugen, welche bei höheren Temperaturen nicht zum Vorscheine kommen, weil sie durch die Flammenfärbungen der schwerer flüchtigen Substanzen verdeckt werden.

2. Der Schmelzraum. Er liegt bei β, etwas oberhalb des ersten Drittels der ganzen Flammenhöhe, gleichweit von der äusseren und inneren Begrenzung des Flammenmantels entfernt, wo derselbe am dicksten ist. Da in diesem Schmelzraume die höchste Temperatur der Flamme herrscht, so dient er zur Prüfung der Stoffe auf Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Emissionsvermögen, sowie zu allen für die Flammenreactionen erforderlichen Schmelzprocessen in hohen Temperaturen.

3. Der untere Oxydationsraum liegt im äusseren Rande des Schmelzraumes. Er wird zur Oxydation der in Glasflüssen aufgelösten Oxyde verwendet.

4. Der obere Oxydationsraum bei ε wird durch die obere nicht leuchtende Flammenspitze gebildet. Er wirkt am kräftigsten oxydirend, wenn die Zuglöcher der Lampe vollständig geöffnet sind. In dem oberen Oxydationsraume werden die Oxydationen grösserer Proben, das Abrösten flüchtiger Oxydationsproducte und überhaupt alle Oxydationen vorgenommen, welche nicht allzu hohe Temperaturen erfordern.

5. Der untere Reductionsraum liegt bei δ im inneren, dem dunklen Kegel zugekehrten Rande des Schmelzraumes. Da die reducirenden Gase an dieser Stelle noch mit atmosphärischem Sauerstoff gemengt sind, so bleiben hier manche Substanzen, die in der oberen Reductionsflamme desoxydirt werden, unverändert. Dieser Flammentheil gewährt daher sehr werthvolle Kennzeichen, welche mit dem Löthrohre nicht erhalten werden können. Er ist besonders geeignet zu Reductionen auf dem Kohlenstäbchen und in Gasflüssen.

6. Der obere Reductionsraum wird durch die leuchtende Spitze η gebildet, welche über dem dunklen Flammenkegel entsteht, wenn man den Luftzutritt in das Brennerrohr durch allmäliges Schliessen der Zuglöcher verringert. Hat man durch zu starkes Schliessen der Zuglöcher die leuchtende Flammenspitze zu gross gemacht, so bedeckt sich ein mit kaltem Wasser gefülltes Porcellanschälchen oder Proberöhrchen, das man in diese leuchtende Flammenspitze hineinhält, mit Russ, was niemals der Fall sein darf, weil sonst durch den abgeschiedenen Russ die Reactionen verdeckt würden; es muss vielmehr die Grösse der leuchtenden Flammenspitze so regulirt werden, dass eine Abscheidung von Russ an hineingehaltenen Körpern nicht stattfindet. Die leuchtende Flammenspitze enthält keinen freien Sauerstoff, sie ist reich an glühenden Kohlenpartikelchen und wirkt daher mehr reducirend, als der untere Reductionsraum der Flamme. Sie wird zumeist zur Reduction von Metallen benutzt, welche man in Form von Beschlägen auf Glas oder Porcellan gewinnen will.

Methoden der Prüfung in den Reactionsräumen.

I. Verhalten der Stoffe für sich in höheren Temperaturen.

In der Flamme des Bunsen'schen Brenners kann man die Körper auf eben so hohe, ja auf noch höhere Temperaturen bringen, als mit Hilfe des Löthrohres, dazu ist es aber nothwendig, dass die wärmestrahlende Oberfläche der zu erhitzenden Körper und ihrer Unterlage so klein als möglich gemacht wird und dies erreicht man, indem man die Proben sehr klein nimmt und den zum Festhalten nothwendigen Platindraht oder das zum Auflegen benützte Asbestbündelchen so dünn als möglich auswählt.

Um die Körper in die Flamme einführen zu können, werden kleine, etwa hirsekorngrosse Stückchen mit Platindraht [1]) umwickelt oder auf ein Asbestbüschelchen gelegt: sind die Körper pulverförmig, so bestäubt man mit dem Pulver ein kleines etwa 1 Quadratcentimeter grosses Stück von befeuchtetem Filtrirpapier, rollt dasselbe zusammen, umwickelt es 2 bis 3 mal mit dem feinen Platindraht und erhitzt die kleine Papierrolle vorsichtig in der Flamme, worauf das Papier verbrennt und die Substanz als eine zusammenhängende Kruste in der Platinspirale zurückbleibt. Körper, die beim Erhitzen descrepitiren, zerreibt man zuerst in der Achatschale zu feinstem Pulver und bringt dieses, wie soeben beschrieben, auf die Platindrahtspirale.

Soll ein Körper längere Zeit der Wirkung eines bestimmten Flammentheiles ausgesetzt werden, so befestigt man den (zweckmässig an ein Glasröhrchen angeschmolzenen) Platindraht oder das Asbestbündelchen (welches in ein an beiden Enden offenes Röhrchen so hineingesteckt ist, dass der grössere Theil aus dem Röhrchen frei hervorsteht) an den verschiebbaren Armen eines passenden Stativ's.

Eine Probe der zu untersuchenden Substanz wird in der beschriebenen Weise der Wirkung der Flamme ausgesetzt u. zw. so, dass man an der Stelle beginnt, welche die niederste Temperatur besitzt und allmälig zu der mit der höchsten Temperatur vorschreitet. Nach jedem Temperaturwechsel betrachtet man die erhitzte Probe mit der Loupe.

Man kann beim Erhitzen in der Flamme des Bunsen'schen Brenners 6 Temperaturgrade anwenden, die sich nach der Gluth eines in die Flamme gehaltenen Platindrahtes recht gut beurtheilen lassen, nämlich: 1. unter der Rothgluth, 2. beginnende Rothgluth, 3. Rothgluth, 4. beginnende Weissgluth, 5. Weissgluth, 6. strahlende Weissgluth.

Beim Erhitzen der Körper hat man folgende Erscheinungen zu beachten:

---

[1]) Solche Metalle, oder reducirbare Metallverbindungen, welche mit dem Platindrahte leicht schmelzbare Legirungen liefern, müssen auf Asbest behandelt werden.

1. Lichtemission. Das Emissionsvermögen der Körper wird geprüft, indem man die Proben an einem Platindrahte in die heisseste Stelle des Schmelzraumes bringt. Leuchtet die Probe weniger, als der Platindraht, so ist sie von schwachem Emissionsvermögen, leuchtet die Probe ungefähr ebenso stark, als der Platindraht, so ist sie von mittlerem Emissionsvermögen, übertrifft das Leuchten der Probe jenes des Platindrahtes, so ist die Probe von starkem Emissionsvermögen.

Ueber die Art des Leuchtens ist Folgendes zu bemerken:

Die meisten Körper glühen mit weissem Lichte, einige, wie z. B. die Erbinerde mit färbigem Lichte. Gewisse Verbindungen (z. B. des Kohlenstoffes, des Molybdäns) verflüchtigen sich und zersetzen sich dabei unter Abscheidung fester Partikelchen, welche, in der Flamme vertheilt, dieselbe ganz leuchtend machen. Gase und Dämpfe haben geringeres Emissionsvermögen, als flüssige (geschmolzene) Körper und diese wieder zumeist geringeres, als die festen Körper. Das Emissionsvermögen hängt wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit ab und kann bei derselben chemischen Verbindung verschieden sein, wenn Proben von verschiedener physikalischer Beschaffenheit vorliegen, so z. B. hat compacte Thonerde, welche aus ihrem Hydrate durch langsames Erhitzen erhalten ist, nur ein mittleres Emissionsvermögen, während schwammig poröse, durch rasches Glühen von Aluminiumsulfat dargestellte Thonerde ein sehr starkes Emissionsvermögen zeigt.

2. Schmelzbarkeit. Diese wird nach den bereits erwähnten 6 Gluthgraden bestimmt; man beobachtet während der gesteigerten Erhitzungen mit der Loupe, ob das Volumen der Probe schwindet, ob sie sich aufbläht, Blasen wirft, ob sie nach dem Erkalten durchsichtig ist oder nicht und welche Farbenveränderungen sie während oder nach der Behandlung im Feuer erfährt.

3. Flüchtigkeit. Ob eine Substanz leichtflüchtig oder schwerflüchtig ist, kann man bei einiger Uebung in der Weise ermitteln, dass man eine kleine Probe am Platindraht durch Anschmelzen befestigt und nun die Zeit bestimmt, welche zum vollständigen Verdampfen in der heissesten Flammenstelle nöthig ist. Will man einen präciseren Vergleich der Flüchtigkeit des Untersuchungsobjectes mit jener einer bekannten Substanz, z. B. des Kochsalzes anstellen, so hat man von der zu untersuchenden Substanz und vom Kochsalz je eine Perle von gleichem Gewichte an den Platindrähten zu befestigen, gleichzeitig neben einander in gleicher Höhe in die Flamme zu schieben und dann die Zeiten zu beobachten, welche zum vollständigen Verdampfen der Perlen erfordert werden.

4. Flammenfärbung. Viele in der Flamme flüchtige Stoffe geben sich durch besondere Lichtarten zu erkennen, welche sie im Zustande glühender Gase aussenden; wenn solche Körper in

der Flamme verdampft werden, so nimmt dieselbe charakteristische Färbungen an, sie wird z. B. gelb, wenn Natriumsalze, roth, wenn Lithiumsalze in ihr verdampfen. Hat man ein Gemenge von Stoffen, die der Flamme verschiedene Färbung ertheilen und die bei verschiedenen Temperaturen flüchtig sind, so kann man die verschiedenen Färbungen hervorbringen, wenn man die Probe zuerst an der Flammenbasis und dann im Schmelzraume erhitzt. Wird ein Gemenge von freier Borsäure und schwefelsaurem Natron auf dem Platindrahte befestigt und der Flammenbasis genähert, so tritt die für die Borsäure charakteristische grüne Flammenfärbung auf, weil bei der in der Flammenbasis herrschenden niederen Temperatur wohl die leichtflüchtige Borsäure, aber nicht das schwerflüchtige Natronsalz verdampft; rückt man nun dieselbe Probe in den Schmelzraum, so tritt intensiv gelbe Flammenfärbung auf, indem das Natriumsalz verdampft und die durch seine Dämpfe erzeugte gelbe Färbung jene der Borsäure verdeckt.

II. Oxydation und Reduction der Stoffe.

Die Oxydation und Reduction der Stoffe wird bei der Untersuchung in der Flamme vorgenommen, entweder, um dieselben durch die dabei auftretenden Erscheinungen zu erkennen, oder um sie in eine für die weitere Untersuchung geeignete Form zu bringen. Die Methoden, mittelst deren man die Oxydation und Reduction vornimmt, sind: Die Reduction im Glasröhrchen, die Reduction am Kohlenstäbchen, ferner die Erzeugung von Beschlägen auf Porcellan und am Probirröhrchen.

Reduction im Glasröhrchen.

Die Reduction im Glasröhrchen wird besonders zum Nachweis von Quecksilber, Arsen, Schwefel und Phosphor angewendet; das Quecksilber und Arsen werden dabei im freien Zustande, Phosphor und Schwefel dagegen als Natrium- oder Magnesiumverbindung abgeschieden. Zum Gelingen dieser Reactionen ist es unbedingt nöthig, alle Proben, sowie die anzuwendenden Reagentien vorher sorgfältig zu trocknen.

Quecksilberverbindungen werden mit wasserfreier Soda gemischt, das Gemische wird über einer kleinen Flamme getrocknet, die trockene Mischung dann in das Röhrchen eingefüllt und erhitzt; das Quecksilber erscheint an den Wandungen des oberen kalten Theiles des Röhrchens.

Arsenverbindungen werden, mit Soda und Cyankalium gemischt, gerade so wie die Quecksilberverbindungen behandelt, das Arsen scheidet sich als zusammenhängender Metallspiegel im kalten Röhrchentheile ab.

Die Reduction der Schwefel- und Phosphorverbindungen geschieht mittelst Natrium oder Magnesium. Man füllt die gepulverte, scharf getrocknete Probe in das Röhrchen ein, fügt ein

mehrere Millimeter langes Stückchen Magnesiumdraht oder ein dünnes Stäbchen Natrium zu, (das man von einem grösseren Stücke abschneidet und durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von dem anhängenden Steinöl befreit), schüttelt darauf den Inhalt des Röhrchens, bis das Magnesium oder Natrium gleichmässig in dem Pulver der Probesubstanz eingebettet ist und erhitzt sodann, bis das Glas schmilzt. Unter Feuererscheinung findet die Bildung der Schwefel- und Phosphorverbindungen des Natriums und Magnesiums statt. Nach dem Erkalten wird das untere Ende des Röhrchens, welches das Reactionsproduct enthält, abgebrochen und dessen Inhalt weiter geprüft.

Reduction am Kohlenstäbchen.

Die Reduction am Kohlenstäbchen wird zur Reduction der nicht flüchtigen Metalle angewendet, welche letzteren dabei theils zu Kügelchen geschmolzen, theils als schwammige Masse erhalten werden. Diese Methode der Reduction wird auf folgende Art ausgeführt: Man erwärmt einen grossen Krystall von Soda über einer kleinen Flamme so lange, bis er an einer Stelle schmilzt und bestreicht hierauf mit der geschmolzenen Soda ringsherum die eine Hälfte eines ungefähr 5 bis 6 Cm. langen Kohlenstäbchens, worauf man diese Stelle in der Flamme so lange erhitzt, bis die Soda vollkommen entwässert und geschmolzen ist, so dass sie zum Theil von der Kohle aufgesaugt wird, zum Theil wie eine Glasur dieselbe bedeckt. An die Spitze des so vorbereiteten Stäbchens bringt man nun die zu reducirende Probe: dieselbe besteht aus einer etwas über hirsekorngrossen, teigartigen Masse, welche man erhält, indem man die gepulverte Probesubstanz mit einem Tröpfchen des schmelzenden Sodakrystalls auf der inneren Handfläche mittelst der Federmesserklinge anknetet. Nachdem man durch Erhitzen der Spitze, an welcher die Probe sich befindet, im unteren Oxydationsraume Schmelzung bewerkstelligt hat, führt man die Spitze in den heissesten Theil des unteren Reductionsraumes ein und lässt sie dort so lange, bis ein lebhaftes Aufwallen der Soda eintritt, welches den Reductionsvorgang anzeigt. Nachdem dieses Aufwallen einige Augenblicke gedauert, führt man, um Oxydation zu verhindern, die reducirte Probe zuerst in den kalten, dunklen Kegel der Flamme und entfernt sie darauf, wenn sie abgekühlt ist, ganz aus der Flamme. Nun bricht man die Spitze des Kohlenstäbchens, auf welcher das reducirte Metall, von Soda bedeckt, sitzt, mit den Fingern ab, zerreibt sie in einem Achatschälchen recht fein, setzt dann etwas Wasser zu und giesst die Flüssigkeit mit der Vorsicht aus der Schale ab, dass die specifisch schweren Metalltheilchen [1], welche sich aus der Flüssigkeit rasch zu Boden

[1]) Die reducirten Metalle werden durch die Behandlung mit dem Pistill in der Achatschale entweder gepulvert oder ausgeplättet und erscheinen dann dem Auge meist als glänzende Stäubchen oder Flitterchen.

setzen, in der Schale zurückbleiben; diese Schlämmoperation wiederholt man unter Anwendung immer neuer Wasserportionen so oft, bis die Kohlenstäubchen entfernt sind und das Metall in dem Wasser sich rein repräsentirt. Die durch das Abschlämmen mit Wasser von Kohle und Soda befreiten Metalltheilchen sind sofort für die weitere chemische Prüfung geeignet: um dieselbe vornehmen zu können, spült man sie aus der Achatschale mit Hilfe einiger Tropfen Wasser auf einen flachen sehr dünnen Glasscherben [1], saugt das Wasser mit einem Streifen Filtrirpapier ab und trocknet durch gelindes Erwärmen mittelst der Flamme. Das trockene Metall kann sodann im geeigneten Lösungsmittel aufgelöst und die erhaltene Lösung mit den geeigneten Reagentien geprüft werden: zu diesem Behufe saugt man die Lösung mit einem Capillarröhrchen auf, vertheilt sie tröpfchenweise auf dünne Glasscherben und setzt die flüssigen Reagentien ebenfalls tröpfchenweise aus Capillarröhrchen zu.

Wenn Eisen, Kobalt oder Nickel reducirt wurden, so erhält man kein Metallkorn, sondern feine Partikelchen. Zerreibt man die Spitze des Kohlenstäbchens, auf der diese Metallpartikelchen sitzen, in der Achatschale zu feinem Pulver und rührt dieses mit einigen Tropfen Wasser an, so lassen sich mit Hilfe einer magnetisch gemachten Federmesserklinge oder Stricknadel die Metalltheilchen ausziehen; sie haften an dem Magnet so fest, dass man sie durch Abspülen mit Wasser noch reinigen kann. Von dem Magnete kann man die Metalltheilchen entweder auf eine Boraxperle übertragen, oder auf einem Stück Filtrirpapier abstreifen, auf welchem sie dann durch Lösen in der geeigneten Säure für die weiteren Reactionen präparirt werden können.

Beschläge auf Porcellan und Glas.

Die flüchtigen, durch Wasserstoff und Kohlenstoff reducirbaren Elemente lassen sich aus ihren Verbindungen in der Flamme abscheiden, und entweder als solche oder als Oxyde in Form sehr dünner Absätze auf Porcellan oder Glas auffangen. Die Absätze bestehen in der Mitte aus einer dickeren Schichte, welche nach allen Seiten allmälig in einen hauchartigen Anflug übergeht. Den dickeren Theil des Absatzes pflegt man Beschlag, den dünneren Anflug zu nennen. Die Beschläge lassen sich durch die Einwirkung geeigneter Reagentien in Jodide, Sulfide und andere Verbindungen überführen, welche durch ihre Farben sowie durch sonstiges Verhalten sehr werthvolle Behelfe für die Erkennung der Stoffe abgeben. Auf Porcellan erzeugt man den

[1] Von solchen Glasscherben legt man sich für die Flammenreactionen einen Vorrath an, indem man die dünnwandigen Theile des Bauches von zerschlagenen Kochkolben in Bruchstücke von geeigneter Grösse zerbricht. Diese Glasscherben können hier durch Uhrgläser kaum ersetzt werden, weil die letzteren beim Erhitzen über freiem Feuer sehr leicht zerspringen.

Metallbeschlag, Oxydbeschlag, Jodidbeschlag und Sulfidbeschlag, auf Glas, d. h. auf dem Reagensrohre in der Regel nur Reductionsbeschläge.

Metallbeschlag. Derselbe wird erhalten, indem man mit einer Hand die auf dem Asbestfaden befindliche Probe in die obere Reductionsflamme einführt, während man gleichzeitig mit der anderen Hand eine aussen glasirte, dünnwandige, mit kaltem Wasser gefüllte Porcellanschale dicht über dem Asbestfaden in die Reductionsflamme hält, diese also dadurch herabdrückt, so dass sie sich an der äusseren Schalenfläche ausbreiten kann. Das in der Reductionsflamme durch die Wirkung der glühenden Kohle reducirte Metall verdampft in der Flammenhitze und der Metalldampf concentrirt sich an der relativ kalten Porcellanfläche. Auf diese Weise scheiden sich die Metalle als kohlschwarze, matte oder spiegelnde Beschläge und Anflüge aus, selbst Blei, Zinn und Zink geben bei dieser Behandlung Metallanflüge. Indem man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen 20procentiger Salpetersäure auf die Beschläge bringt, kann man ihr Verhalten gegen dieses Lösungsmittel beobachten.

Oxydbeschlag. Bei der Darstellung des Oxydbeschlages verfährt man so, wie bei der des Metallbeschlages, nur hält man die Porcellanschale in den oberen Oxydationsraum der Flamme; das im Reductionsraume reducirte Metall verdampft, verbrennt im oberen Reductionsraum und das entstandene Oxyd setzt sich als Oxydbeschlag an der Porcellanfläche ab. Der Oxydbeschlag wird in folgender Weise weiter geprüft: 1. Man beobachtet seine Farbe. 2. Man prüft, ob ein Tropfen Zinnchlorür Reduction hervorbringt. 3. Wenn Zinnchlorür für sich allein keine Reduction erzeugt, fügt man noch einen oder mehrere Tropfen concentrirter Natronlauge zu und beobachtet, ob nun Reduction erfolgt. 4. Man breitet mit Hilfe eines Glasstabes ein Tröpfchen verdünnter und neutraler Lösung von salpetersaurem Silber über den Beschlag aus und richtet einen ammoniakhaltigen Luftstrom darauf, indem man durch ein passend eingerichtetes, Aetzammoniak enthaltendes Kölbchen, das in einem doppelt durchbohrten Kork zwei gebogene Röhrchen trägt, Luft bläst und die ausströmende Luft auf den mit Silberlösung behandelten Beschlag dirigirt. Es wird beobachtet, ob sich ein Niederschlag bildet, wie derselbe gefärbt ist und wie er sich gegen eine längere Behandlung mit der ammoniakhältigen Luft verhält.

Jodidbeschlag. Derselbe wird aus dem Oxydbeschlage dadurch erhalten, dass man nach dem Erkalten die Schale dort, wo sich der Beschlag befindet, anhaucht und dann auf die Mündung einer dicht verschliessbaren Glasdose stellt, in welcher sich rauchende Jodwasserstoffsäure befindet. Die Dämpfe dieser Säure, welche das Innere der Glasdose erfüllen, kommen mit dem Oxyd auf der Schale in Berührung und erzeugen durch Umsetzung das entsprechende Jodid. Die Glasdose braucht für diese

Reaction nur einige Tropfen rauchender Jodwasserstoffsäure zu enthalten. Hat die Säure nach längerer Zeit durch Wasseranziehung aus der Luft die Eigenschaft, zu rauchen, verloren, so ist sie für den vorliegenden Zweck unbrauchbar, kann aber durch Zusatz einer kleinen Quantität von Phosphorsäurenanhydrid wieder rauchend, also brauchbar gemacht werden. Der Jodidbeschlag wird in folgender Weise näher geprüft: 1. Man untersucht seine Löslichkeit, indem man ihn nach dem Erkalten der Schale anhaucht. Löst er sich in dem Wasser des Hauches, so ändert er seine Farbe oder verschwindet. Erwärmt man die Schale gelinde im Innern oder bläst man aus einiger Entfernung auf den gelösten Beschlag, so erscheint er wieder, indem durch die zugeführte Wärme oder den daraufgeblasenen Luftstrom das Wasser verdampft, in welchem sich das Jodid gelöst hatte. 2. Man erzeugt die Ammoniakverbindung des Jodides durch Daraufblasen von ammoniakhältiger Luft und beobachtet, ob bei dieser Procedur der Beschlag langsam, rasch oder nicht verschwindet, ferner, ob er seine Farbe ändert. 3. Der Jodidbeschlag gibt mit salpetersaurem Silber und Ammoniak einerseits, sowie mit Zinnchlorür und Natronlauge andererseits dieselben Reactionen wie der Oxydbeschlag.

Sulfidbeschlag. Am leichtesten erhält man den Sulfidbeschlag, wenn man den Jodidbeschlag mit schwefelammoniumhältiger Luft[1]) anbläst und dann durch gelindes Erwärmen den Ueberschuss des Schwefelammoniums vertreibt. Die Sulfidbeschläge werden bezüglich ihrer Farbe, sowie bezüglich ihrer Löslichkeit in Wasser und in Schwefelammonium untersucht; man betropft, um die Löslichkeit zu eruiren, mit einem Tröpfchen Wasser, respective Schwefelammonium.

Beschläge am Reagensrohre. Wenn es sich darum handelt, von einem Reductionsbeschlage eine dickere Schichte, d. h. also, eine etwas grössere Menge, auf einer kleinen Fläche anzusammeln, so erzeugt man den Beschlag auf der unteren Wölbung einer gewöhnlichen Eprouvette oder Reagensröhre. Die Eprouvette wird zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllt und in den oberen Reductionsraum der Flamme dicht über die dorthin am Asbestbündel gehaltene Probe postirt. Wenn der Beschlag recht dick werden soll, kann man den Versuch in der Weise einigemale wiederholen, dass man die Eprouvette aus der Flamme entfernt, sobald die Probe am Asbest erschöpft ist, das heissgewordene Wasser gegen kaltes auswechselt und wenn auf dem Asbest eine neue Probe gebracht ist, die Reduction und Beschlagbildung auf's Neue vornimmt.

---

[1]) Die schwefelammoniumhältige Luft erzeugt man, wie die ammoniakhältige, indem man durch Schwefelammonium in einem passend eingerichteten Kölbchen Luft durchbläst.

Reactionen der Stoffe.

Antimon.

Die Flammenfärbung bei Behandlung des Antimon's und seiner Verbindungen im oberen Reductionsraume ist grünlich fahl; es tritt dabei kein Geruch auf.

Der Reductionsbeschlag ist schwarz, bald matt, bald spiegelnd.

Der Oxydbeschlag ist weiss, giebt, mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silber befeuchtet und dann mit ammoniakhältiger Luft angeblasen, einen schwarzen Fleck, der in Ammoniakflüssigkeit nicht löslich ist. Wird der Oxydbeschlag zuerst über Bromdampf gestellt, so entsteht durch Oxydation Antimonsäure und diese gibt bei der Behandlung mit Silberlösung und Ammoniakdampf den schwarzen Fleck nicht. — Der Oxydbeschlag wird weder durch Zinnchlorür allein, noch durch Zinnchlorür und Natronlauge verändert.

Der Jodidbeschlag ist orangeroth, verschwindet beim Anhauchen und erscheint beim Trockenblasen wieder. Mit Ammoniak angeblasen, verschwindet er dauernd, über Salzsäuredampf erscheint er wieder; gegen salpetersaures Silber, sowie gegen Zinnchlorür verhält sich der Jodidbeschlag so, wie der Oxydbeschlag.

Der Sulfidbeschlag ist orangeroth, selbst der Anflug ist durch Schwefelammonium schwer zu verblasen, beim Trockenblasen kommt er wieder zum Vorschein, im Wasser ist er unlöslich.

Auf dem Kohlenstäbchen mit Soda entsteht ein sprödes, weisses, krystallinisches Metallkorn.

Arsen.

Die Flammenfärbung, welche bei der Behandlung des Arsens und seiner Verbindungen im oberen Reductionsraume entsteht, ist fahl blau; dabei tritt der bekannte arsenikalische (knoblauchähnliche) Geruch auf.

Der Reductionsbeschlag ist schwarz, matt oder glänzend, mit braunem Anflug.

Der Oxydbeschlag ist weiss und wird bei der Behandlung mit salpetersaurem Silber und Ammoniakdämpfen citronengelb; dieser citronengelbe Beschlag lässt sich durch Ammoniak verhauchen. Neben dem gelben Beschlag entsteht häufig auch ein ziegelrother von arsensaurem Silber, der sich allein bildet, (ohne den citronengelben) wenn man den Oxydbeschlag vor der Behandlung mit salpetersaurem Silber mit Bromdampf behandelt. Zinnchlorür mit und ohne Natronlauge ändert den Oxydbeschlag nicht.

Der Jodidbeschlag ist eigelb, vorübergehend verhauchbar; beim Anblasen mit Ammoniakdämpfen verschwindet er und kommt erst wieder beim Behandeln mit Salzsäuredämpfen zum Vorschein.

Der Sulfidbeschlag ist citronengelb, mit Schwefelammoniumdämpfen leicht verblasbar, beim Trockenblasen oder Erwärmen wieder erscheinend, im Wasser nicht löslich, also auch durch feuchte Luft nicht verhauchbar.

Die Reduction am Kohlenstäbchen liefert kein Metallkorn.

Blei.

Die Flammenfärbung ist fahlblau.

Der Reductionsbeschlag schwarz, matt oder spiegelnd.

Der Oxydbeschlag ist hell ockergelb und wird weder durch Zinnchlorür mit und ohne Natronlauge, noch durch salpetersaures Silber und Ammoniakdämpfe verändert.

Der Jodidbeschlag ist eigelb bis citronengelb, durch Anhauchen und Betropfen mit Wasser nicht zu lösen; dagegen durch Anblasen mit Ammoniakdämpfen zum Verschwinden zu bringen, beim Erwärmen aber wieder zum Vorschein kommend.

Der Sulfidbeschlag geht durch braunroth in schwarz über, er wird durch Anblasen und Betropfen mit Schwefelammonium nicht gelöst.

Die Reduction am Kohlenstäbchen mit Soda liefert ein graues, weiches, ductiles Metallkorn, welches sich ziemlich schwierig, aber doch vollständig löst, wenn man es auf dem Glasscherben mit erwärmter, mässig verdünnter Salpetersäure behandelt; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen salpetersaures Blei, ein weisses, im Wasser lösliches Salz; die wässerige Lösung dieses Salzes giebt mit verdünnter Schwefelsäure einen weissen, mit chromsaurem Kali einen gelben, mit Schwefelwasserstoff einen braunschwarzen Niederschlag.

Cadmium.

Der Metallbeschlag ist schwarz, mit starkem braunem Anflug.

Der Oxydbeschlag ist braunschwarz, durch braun in einen weissen, daher nicht sichtbaren Anflug von Cadmiumsuboxyd übergehend; der letztere wird durch Zinnchlorür mit und ohne Natronlauge nicht verändert, dagegen erzeugt salpetersaures Silber ohne Ammoniak auf demselben eine blauschwarze Färbung, welche von reducirtem Cadmiummetall herrührt; dieselbe ist sehr charakteristisch und durch Ammoniak nicht zum Verschwinden zu bringen.

Der Jodidbeschlag ist weiss und nimmt durch Ammoniak keine Färbung an.

Der Sulfidbeschlag ist citronengelb, in Schwefelammonium nicht löslich.

Die Reduction am Kohlenstäbchen ergibt wegen der Flüchtigkeit des Metalles nur schwierig silberweisse, ductile Kügelchen.

Chrom.

Auf dem Platindrahte mit Soda in der oberen Oxydationsflamme geglüht, geben die Chromverbindungen eine hellgelbe Schmelze, die sich in einigen Tropfen Wasser zu einer hellgelben Flüssigkeit löst; die klare gelbe Lösung wird beim Ansäuern mit Essigsäure gelbroth und gibt dann mit essigsaurem Blei einen gelben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen rothen und mit salpetersaurem Silber einen rothbraunen Niederschlag: auf Zusatz von wässeriger schwefliger Säure wird die Flüssigkeit grün, die Grünfärbung ist besonders nach dem Abdampfen auf ein sehr geringes Volumen deutlich wahrzunehmen.

Die Boraxperle wird durch Chromverbindungen in der Oxydationsflamme smaragdgrün gefärbt und verändert diese Färbung in der Reductionsflamme nicht.

Eisen.

Die Reduction auf dem Kohlenstäbchen ergibt weder Metallkörner, noch ductile, metallglänzende Flitterchen; das in der Achatschale fein zerriebene Metall bildet an der magnetischen Messerklinge oder Stricknadel eine schwarze, nicht metallisch glänzende Bürste, welche, auf Filtrirpapier gestrichen und mit einem Tröpfchen Königswasser betropft, nach dem Eintrocknen über der Flamme einen gelben Fleck von Eisenchlorid gibt, der auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz die tief blaue Färbung des Berlinerblau's annimmt. Wird der gelbe Fleck von Eisenchlorid mit Natronlauge betropft und dann einige Zeit der Wirkung des Bromdampfes ausgesetzt, so entsteht kein dunkler Fleck.

Die Boraxperle wird durch Eisenverbindungen in der Oxydationsflamme heiss gelbroth bis braunroth, kalt gelb bis braungelb, in der Reductionsflamme bouteillengrün gefärbt.

Gold.

Die Reduction auf dem Kohlenstäbchen mit Soda liefert das Gold als ein goldgelbes, stark glänzendes, sehr ductiles Metallkorn, welches beim Zerreiben in der Achatschale in goldglänzende Flitterchen verwandelt wird; diese lösen sich weder in Salzsäure, noch in Salpetersäure, aber leicht in Königswasser zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim vorsichtigen Verdampfen auf dem Glasscherben einen gelben krystallinischen Rückstand von Goldchlorid hinterlässt, der sich in Wasser leicht löst. Die Lösung des Goldchlorids liefert auf Zusatz einer klaren Auflösung von Zinnchlorür einen purpurbraunrothen Niederschlag von *Cassius*-*schem Goldpurpur*, ferner färbt sich die Lösung des Goldchlorids auf Zusatz von Eisenvitriollösung braun von ausgeschiedenem Golde, im durchfallenden Lichte erscheint die Flüssigkeit blau.

Kiesel.

Beim Schmelzen mit Soda auf dem Platindrahte in der oberen Oxydationsflamme lösen sich die kieselsauren Ver-

bindungen unter Aufbrausen auf: die erkaltete Schmelze liefert, wenn sie mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt und die erhaltene Flüssigkeit dann auf dem Glasscherben verdampft wird, gallertige Kieselsäure.

Beim Schmelzen in der Phosphorsalzperle geben kleine Splitter von kieselsauren Verbindungen ein gelatinöses, in der geschmolzenen oder erstarrten Perle schwimmendes Kieselsäureskelett.

Kobalt.

Die Reduction am Kohlenstäbchen ergibt das Kobalt nicht als Kugel; nach dem Zerreiben der Kohle in der Achatschale erscheint das Kobalt in Form weisser, glänzender Metallflitterchen, die von der magnetischen Messerklinge angezogen werden. Das auf Filtrirpapier abgestrichene Metall gibt beim Betropfen mit Salpetersäure eine rothe Lösung, welche nach Zusatz von Salzsäure und nach dem Eintrocknen über der Lampe einen grünen Fleck gibt, der beim Befeuchten wieder verschwindet. Wird die Stelle des Papiers, auf der sich die Kobaltlösung befindet, mit Natronlauge betropft und dann der Wirkung von Bromdämpfen ausgesetzt, so entsteht ein braunschwarzer Fleck von Kobaltsuperoxyd.

Die Boraxperle wird durch Kobaltverbindungen in der Oxydationsflamme tief blau gefärbt, in der unteren Reductionsflamme ändert sich diese Färbung nicht; in der oberen Reductionsflamme erfolgt erst nach langer Zeit Entfärbung, indem sich metallisches Kobalt abscheidet.

Kupfer.

Die Reduction auf dem Kohlenstäbchen liefert das Kupfer als kupferrothes, ductiles, glänzendes Metallkorn; die beim Zerreiben entstehenden Metallflitterchen lösen sich leicht in Salpetersäure zu einer blauen Flüssigkeit auf, welche beim Verdampfen auf dem Glasscherben einen blauen Rückstand von salpetersaurem Kupfer hinterlässt; die wässerige Lösung des salpetersauren Kupfers gibt mit Schwefelwasserstoff einen schwarzbraunen Niederschlag, mit Ammoniak eine dunkelblaue Färbung, mit gelbem Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag.

Die Boraxperle wird durch Kupfersalze in der Oxydationsflamme blau gefärbt, diese Färbung ändert sich in der unteren Reductionsflamme kaum, wenn man aber der blauen Perle ein Stäubchen Zinnoxyd zusetzt und nun in der unteren Reductionsflamme erhitzt, so wird zuerst Zinn reducirt und dieses reducirt das Kupferoxyd zu Kupferoxydul, worauf die Perle rothbraun erscheint. Wiederholt man in der unteren Oxydations- und Reductionsflamme abwechselnd Oxydation und Reduction, so gelingt es, besonders, wenn die Perle nur wenig Kupfer enthält, leicht, ein durchsichtiges, von Kupferoxydul rubinroth gefärbtes Glas hervorzubringen.

Mangan.

Die Boraxperle wird durch Manganverbindungen in der Oxydationsflamme amethystfarben gefärbt; in der Reductionsflamme entfärbt sie sich.

Mit Soda am Platindrahte in der Oxydationsflamme geschmolzen (besonders bei Zusatz von etwas Salpeter) entsteht eine nach dem Erkalten blaugrün gefärbte Perle, die mit Wasser eine grüne Lösung gibt, welche auf Zusatz von Essigsäure roth wird.

Nickel.

Die Reduction am Kohlenstäbchen liefert kein geschmolzenes Metallkorn; beim Zerreiben der Kohle in der Achatschale erhält man weisse, glänzende, ductile Metallflitterchen, die von der magnetischen Messerklinge angezogen werden. Die auf Filtrirpapier abgestreiften Flitterchen werden durch einen Tropfen Salpetersäure zu einer grünen Flüssigkeit gelöst, die Lösung liefert nach Betropfen mit Natronlauge, Behandeln mit Bromdampf und abermaligem Betropfen mit Natronlauge einen braunschwarzen Fleck von Nickelsuperoxyd.

Die Boraxperle wird durch Nickelverbindungen in der Oxydationsflamme schmutzig violett, graubraun gefärbt; in der oberen Reductionsflamme wird die Perle grau von metallischem Nickel, das sich oft zu silberweissem Nickelschwamm vereinigt, während die Perle farblos wird.

Phosphor.

Die Reduction im Glasröhrchen, welche so vorgenommen wird, dass man die scharf getrocknete und gepulverte Probesubstanz mit einem etwa 5 Mm. langen Stück Magnesiumdraht, oder einem Stückchen Natrium im Röhrchen mischt und erhitzt, bewirkt eine Reduction der Phosphorsauerstoffverbindungen, wobei Phosphormagnesium oder Phosphornatrium unter lebhaftem Erglühen der Masse im Röhrchen entstehen, Wenn die Reaction beendet ist, lässt man erkalten, zerdrückt das Glasröhrchen und haucht dessen Inhalt an, oder man betropft ihn mit Wasser, worauf sich sofort der charakteristische Geruch des Phosphorwasserstoffes entwickelt.

Quecksilber.

Der Metallbeschlag ist mäusegrau, unzusammenhängend über die ganze Porcellanschale verbreitet; mit der Loupe kann man beobachten, dass derselbe aus kleinen metallisch glänzenden Kügelchen, resp. Tröpfchen besteht.

Der Oxydbeschlag lässt sich nicht hervorbringen.

Der Jodidbeschlag wird erhalten, indem man den Metallbeschlag auf die Mündung einer Glasdose stellt, in der sich am Boden einige Tropfen Brom und einige Tropfen Wasser befinden. Unter der Einwirkung der feuchten Bromdämpfe wird der

Metallbeschlag zuerst schwarz, dann unsichtbar. Stellt man jetzt die Schale über rauchende Jodwasserstoffsäure, so entsteht alsbald der charakteristische karminrothe Beschlag von Quecksilberjodid, bisweilen von dem gelben Jodürbeschlag begleitet; diese beiden Beschläge sind weder durch feuchte Luft, noch durch Ammoniak verhauchbar.

Der *Sulfidbeschlag* ist schwarz, nicht verhauchbar, in Schwefelammonium unlöslich.

Die *Reduction im Glasröhrchen* ist die beste Methode für den Nachweis des Quecksilbers. Wird irgend eine Quecksilberverbindung mit Soda gemischt, die Mischung gut getrocknet und dann im Röhrchen erhitzt, so entsteht an dem kälteren Theile des Röhrchens ein grauer Beschlag, in dem man entweder schon mit freiem Auge oder mit Hilfe einer Loupe die charakteristischen Quecksilbertröpfchen sehen kann.

Schwefel.

Die *Reduction am Kohlenstäbchen* mit Soda in der unteren Reductionsflamme liefert eine Schmelze, die auf ein blankes Silberblech gebracht, nach dem Befeuchten mit Wasser auf dem Silber einen braunen Fleck von Schwefelsilber erzeugt.

Beim einfachen Erhitzen in der Flamme geben Schwefelmetalle in Folge der eintretenden Oxydation schweflige Säure, die an ihrem charakteristischen Geruch erkannt wird.

Silber.

Die *Reduction am Kohlenstäbchen* mit Soda liefert aus den Silberverbindungen das metallische Silber als weisses, ductiles, lebhaft glänzendes Metallkorn, welches sich in erwärmter Salpetersäure auf dem Glasscherben leicht unter Gasentwicklung löst, die erhaltene Lösung liefert im verdünnten Zustande mit Salzsäure einen weissen, käsigen Niederschlag, der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak dagegen leicht löslich ist.

Wismuth.

Die *Flammenfärbung* ist bläulich, nicht charakteristisch.

Der *Reductionsbeschlag* ist schwarz, matt oder spiegelnd, der Anflug russbraun.

Der *Oxydbeschlag* ist schwach gelblich, derselbe wird durch Behandeln mit salpetersaurem Silber und Ammoniakdämpfen nicht verändert, ebenso durch Zinnchlorür allein; wenn man dagegen den Oxydbeschlag mit Zinnchlorür und Natronlauge behandelt, so wird er schwarz, indem schwarzes Wismuthoxydul entsteht.

Der *Jodidbeschlag* ist braun bis schwarzbraun, mit einem Stich in's lavendelblaue, der Anflug geht durch fleischroth in morgenroth über, ist leicht zu verhauchen, kommt aber beim

Trockenblasen wieder zum Vorschein: beim Anblasen mit Ammoniakdämpfen geht die Farbe des Beschlages durch morgenroth in eigelb über und wird beim Trockenblasen oder Erwärmen kastanienbraun: gegen Zinnchlorür und Natronlauge verhält sich der Jodidbeschlag. wie der Oxydbeschlag.

Der Sulfidbeschlag ist umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug, nicht verhauchbar, in Schwefelammonium unlöslich.

Die Reduction am Kohlenstäbchen liefert das Wismuth als Metallkorn, welches beim Zerreiben glänzende, gelbliche Metallflitterchen gibt, die in erwärmter, verdünnter Salpetersäure löslich sind. Die salpetersaure Lösung liefert: 1. auf Zusatz von einem Tröpfchen Kochsalzlösung und viel Wasser einen weissen Niederschlag, 2. auf Zusatz von Zinnchlorür und Natronlauge den schwarzen Niederschlag von Wismuthoxydul.

Zinn.

Am Kohlenstäbchen werden die Zinnverbindungen leicht zu einem weissen, glänzenden, ductilen Metallkorn reducirt. Die beim Zerreiben dieses Metallkorns erhaltenen Flitterchen geben beim Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Glasscherben weisses, unlösliches Zinnoxyd. Die Metallflitterchen lösen sich langsam in erwärmter Salzsäure, die erhaltene Lösung liefert auf Zusatz von einem Tröpfchen von gelöstem, salpetersaurem Wismuth und etwas Natronlauge einen schwarzen Niederschlag.

Die Boraxperle kann zum Nachweis der kleinsten Zinnspuren verwendet werden. Eine mit einer Spur Kupfer schwach blau gefärbte Boraxperle wird nämlich durch Zusatz von Zinn oder einer Zinnverbindung und nunmehrige Behandlung im unteren Reductionsraume rothbraun und rubinroth, wie schon beim Kupfer angegeben wurde.

Zink.

Metallbeschlag schwarz, mit braunem Anfluge.

Oxydbeschlag weiss und daher auf dem Porcellan unsichtbar: um ihn weiter zu prüfen, nimmt man ihn zunächst auf Papier auf, indem man mit einem 1—2 Quadr.-Cm. grossen, mit verdünnter Salpetersäure befeuchteten Stücke Filtrirpapier die Stellen der Porcellanschale abwischt, wo der Beschlag sitzt. Das zusammengerollte Papier wird nunmehr mit Platindraht umwickelt und im Oxydationsfeuer verbrannt: es bleibt als Asche eine zusammenhängende Kruste von Zinkoxyd übrig, das während des Glühens citronengelb, nach dem Erkalten weiss erscheint. Wird dieses Zinkoxyd mit einem Tröpfchen verdünnter Kobaltnitratlösung befeuchtet und neuerdings geglüht, so nimmt es nach dem Erkalten eine prächtig grüne Farbe an.

Jodidbeschlag weiss, weder für sich, noch nach dem Anhauchen mit Ammoniak auf dem Porcellan leicht erkennbar.

Sulfidbeschlag weiss, auf Porcellan kaum erkennbar

Die Reduction auf dem Kohlenstäbchen liefert wegen der Flüchtigkeit des Zinks kein Metallkorn.

Spectralanalyse.

Die im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff entdeckte und in die Wissenschaft eingeführte Methode der Spectralanalyse ist seither ein unentbehrliches Hilfsmittel in allen Zweigen der angewandten Chemie geworden. Diese Methode ermöglicht eine äusserst präcise Untersuchung der mannigfaltigsten irdischen Stoffe, sie hat in kurzer Zeit die Entdeckung einer Anzahl neuer chemischer Elemente veranlasst, ja sie hat es sogar möglich gemacht, dass die Chemie das begrenzte Untersuchungsgebiet unserer Erde durchbricht und uns Auskunft über die chemische Beschaffenheit der Himmelskörper verschafft, und das mit einer Sicherheit und Gewissheit, wie sie durch die Anwendung naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden überhaupt zu erreichen ist.

Die Spectralanalyse ist im wesentlichen eine physikalische Analyse verschiedener Lichtarten und beruht auf der schon im Jahre 1675 von Newton entdeckten Thatsache, dass Lichtstrahlen, welche von verschiedener Farbe sind, auch verschiedene Brechbarkeit zukommt. Das Grundexperiment, durch welches Newton diese Thatsache demonstrirte, führte er auf folgende Art aus: Er liess durch ein rundes Loch in dem Fensterladen eines verfinsterten Zimmers Sonnenlicht eintreten, stellte ein dreiseitiges Glasprisma in dem Zimmer so auf, dass die Sonnenstrahlen auf die eine Fläche des Prismas auffielen und fing die aus dem Prisma austretenden Strahlen auf einem weissen Schirme auf. Als Ergebniss dieses Experimentes erschien auf dem Schirme ein farbiges Band, welches die Farben des Regenbogens in regelmässiger Aufeinanderfolge zeigte, von roth angefangen durch alle Schattirungen, von orange, gelb, grün, blau bis zum violett.

Newton nannte dieses farbige Band das Sonnenspectrum und schloss aus der Art, wie dasselbe entsteht, dass das weisse Sonnenlicht aus Strahlen bestehe, die verschiedene Grade von Brechbarkeit und verschiedene Farbe haben.

Spectra verschiedener Classen.

Die Spectra, welche man erhält, wenn das von verschiedenartigen Lichtquellen ausgestrahlte Licht durch das Prisma zerlegt wird, können sich in verschiedenen, wichtigen Beziehungen von einander unterscheiden, doch können alle möglichen Spectra zweckmässig in 3 Classen eingetheilt werden.

1. Classe, continuirliche Spectra. Der eigenthümliche Charakter eines Spectrums dieser Classe besteht darin, dass es einen zusammenhängenden farbigen Streifen darstellt, der an keiner Stelle durch dunkle oder helle, glänzende Linien unterbrochen

wird. Wegen dieser Eigenschaft werden die Spectra der 1. Classe als ununterbrochene oder continuirliche Spectra bezeichnet.

Alle festen und flüssigen Körper geben, wenn sie zum Glühen, resp. Selbstleuchten erhitzt werden und dabei nicht verdampfen, sondern ihren Aggregatzustand beibehalten, ein continuirliches Spectrum, wenn das von ihnen ausgestrahlte Licht mit dem Prisma zerlegt wird.[1] Die continuirlichen Spectren sind wegen ihres gleichen Aussehens nicht geeignet, zur Unterscheidung der Körper zu dienen, wenngleich es sicher ist, dass das Quantum der einzelnen Lichtarten, welche verschiedene feste Körper beim Glühen aussenden, nicht bei allen gleich ist.

2. *Classe. Linienspectra.* Die Spectra dieser Classe zeigen die Eigenthümlichkeit, dass das farbige Band an verschiedenen Stellen durch breite, dunkle Bänder unterbrochen ist, so dass von dem Farbenband gewissermassen nur einzelne farbige Linien auf dunklem Grunde übrig bleiben. Solche Linienspectra entstehen, wenn das von glühenden Gasen oder Dämpfen ausgestrahlte Licht durch das Prisma zerlegt wird. Wir können dergleichen Linienspectra sehr leicht herstellen, wenn wir das Licht einer durch Kochsalz gelb, durch Chlorlithium roth, durch Chlorstrontium roth u. s. w. gefärbten Flamme des Bunsen'schen Brenners mit dem Prisma zerlegen.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass jedes chemische Element, wenn es in Gasform oder Dampfform verwandelt und bis zum Glühen oder Selbstleuchten erhitzt wird, ein Licht ausstrahlt, das nur ihm und keinem andern Körper eigen ist, und das beim Untersuchen mittelst des Prismas ein für dieses Element charakteristisches Linienspectrum zeigt. Die Lage der Linien im Spectrum ist für jedes Element eine ganz bestimmte und von der anderer Elemente verschieden.

Aus diesen wichtigen Thatsachen ergibt sich, dass man mit Hilfe des Prisma's im Stande ist, die chemischen Elemente zu erkennen. Man braucht ja nur die zu untersuchenden Körper zu verdampfen, den Dampf bis zum Glühen zu erhitzen und das ausgestrahlte Licht mit dem Prisma zu untersuchen; aus den bei dieser Untersuchung beobachteten Linien lassen sich dann sichere Schlüsse auf die vorhandenen Elemente ziehen.

Zumeist genügen sehr geringe Mengen der Substanzen, um die ihnen eigenthümlichen Linienspectra zu erzeugen; die charakteristischen Linien einer jeden Substanz bleiben in dem Linienspectrum kennbar, auch wenn man ein Gemenge mehrerer Substanzen untersucht, so dass man gewissermassen von dem Spectrum eines solchen Gemenges die einzelnen vorhandenen Bestandtheile ablesen kann.

---

[1]) Zwei Körper machen eine Ausnahme, nämlich Erbinerde und Dydymoxyd; dieselben geben nebst einem continuirlichen Spectrum noch helle Linien und können durch diese Erscheinung erkannt werden.

3. Classe. Absorptionsspectra. Die Spectra dieser Classe sind dadurch charakterisirt, dass einzelne Theile des continuirlichen Spectrums fehlen, dass also in dem farbigen Bande mehr oder weniger breite, dunkle Bänder auftreten. Die Absorptionsspectra entstehen, wenn einer aus einem festen oder flüssigen glühenden Körper bestehenden Lichtquelle durch gasförmige, flüssige oder feste gewisse Lichtarten absorbirende Körper ein Theil der Lichtstrahlen weggenommen wird.

Wenn ich z. B. die von einer elektrischen Lampe ausgehenden Lichtstrahlen, welche an sich ein continuirliches Spectrum geben würden, durch eine Schichte von Natriumdampf gehen lasse, bevor ich sie mit dem Prisma trenne, so erhalte ich ein Absorptionsspectrum. Das continuirliche Spectrum ist nämlich in diesem Falle im Gelb durch einen dunklen Streifen unterbrochen. Wenn ich das von einer elektrischen Lampe ausgehende Licht zuerst durch eine dünne Schichte Blut hindurchgehen lasse (welches sich z. B. in einem Reagensrohre befindet) und dann mit dem Prisma untersuche, so beobachte ich ein Absoptionsspectrum, welches dadurch charakterisirt ist, das im Gelb und Grün des continuirlichen Spectrums zwei ziemlich breite dunkle Streifen vorhanden sind.

Eines der interessantesten Absorptionsspectra ist das Sonnenspectrum; dasselbe erscheint zwar bei sehr oberflächlicher Betrachtung als ein continuirliches Spectrum, aber bei genauerer Beobachtung desselben merkt man in dem farbigen Bande eine beträchtliche Anzahl dunkler Linien, die man Fraunhofer'sche Linien nennt, weil dieselben zuerst von Fraunhofer, einem berühmten Optiker, näher untersucht wurden. Diese Linien haben im Spectrum eine ganz bestimmte Lage und sie können deshalb ähnlich wie die Theilstriche einer Scala zur Bestimmung der Lage von hellen Linien in einem Linienspectrum benützt werden, wenn man das Sonnenspectrum und das Linienspectrum mit Hilfe eines geeigneten Apparates genau übereinander entwirft.

Fraunhofer hat die im Sonnenspectrum am stärksten hervortretenden dunklen Linien mit Buchstaben bezeichnet und diese Bezeichnung ist bis auf den heutigen Tag beibehalten worden.

Auf der diesem Buche beigegebenen Spectraltafel ist als erstes das Sonnenspectrum mit den wichtigsten Fraunhofer'schen Linien abgebildet; aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass die Linien *A, a,* und *B* im Roth, *C* im Orange, *D* im Gelb, *E* und *b* im Grün, *F* und *G* im Blau, endlich *H* und *H'* im Violett liegen.

Diese Fraunhofer'schen Linien benützt man in folgender Weise, um die Lage irgend einer hellen oder dunklen Linie im Spectrum zu bestimmen: Entweder fällt die fragliche Linie mit einer bestimmten Fraunhofer'schen Linie zusammen oder sie liegt derselben nahe in einer bestimmten Richtung, nämlich gegen das Roth oder gegen das Violett. So z. B. fällt die gelbe Natrium-

linie (d. h. die helle gelbe Linie, welche die Natriumflamme im Spectrum liefert,) mit der Fraunhofer'schen Linie *D* genau zusammen [1]); die eine dunkle Absorptionslinie des Oxyhämoglobinspectrums grenzt unmittelbar an die Linie D gegen das ultraviolette Ende des Spectrums hin. [2])

Das Vorhandensein der dunklen Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum erklärt man durch die Annahme, dass die Sonne aus einem tropfbar flüssigen, in höchster Glühhitze befindlichen Kern besteht, welcher von einer Atmosphäre umgeben ist, die eine etwas niedere Temperatur hat.

Diese Atmosphäre besteht aus den Dämpfen verschiedener Elemente und hat demnach die Eigenschaft, bestimmte Lichtstrahlen zu absorbiren. Indem nun das aus Lichtstrahlen jeder Brechbarkeit bestehende Licht, welches der Sonnenkern ausstrahlt, durch die Sonnenatmosphäre hindurchgeht, werden verschiedene Lichtstrahlen absorbirt und in Folge dessen erhalten wir nach der Zerlegung des Lichtes ein Spectrum mit dunklen Linien.

Spectralapparate.

Zur Beobachtung der Spectra, von denen die Linienspectra und die Absorptionsspectra für die praktische Chemie grosse Wichtigkeit erlangt haben, dienen die sogenannten Spectralapparate oder Spectroskope. Von den verschiedenen Arten dieser Apparate sind für unsere Zwecke zwei in Verwendung gekommen, nämlich der von Bunsen und Kirchhoff angegebene Apparat und das sogenannte Taschenspectroskop von Browning.

Der Spectralapparat von Bunsen und Kirchhoff ist in der von Steinheil verbesserten Construction in Fig. 7 abgebildet. Auf einem massiven gusseisernen Stativ ist oben eine Messingplatte befestigt, welche ein Flintglasprisma von 60° trägt. Auf derselben Messingplatte ist ein Metallring befestigt, in welchen das Spaltrohr *A* fest eingeschraubt ist, so dass es in keiner Weise bewegt werden kann. Das gegen das Prisma gekehrte Ende des Rohres *A* ist durch eine Linse geschlossen, das entgegengesetzte Ende dieses Rohres trägt eine Metallplatte mit dem durch eine feine Schraube verstellbaren (d. h. enger und weiter zu machenden) Spalt, der sich genau im Brennpunkte der am anderen Ende des Rohres angebrachten Linie befindet und durch welchen das zu untersuchende Licht einfällt.

Das Licht, welches durch den Spalt einfällt, gelangt zu dem Prisma, wird in demselben zerlegt und das auf diese Weise erzeugte Spectrum kann durch das Fernrohr *B* beobachtet werden. Dieses Fernrohr ist so an einer drehbaren Schiene befestigt, dass es um die verticale Axe des Stativ's beliebig gedreht werden

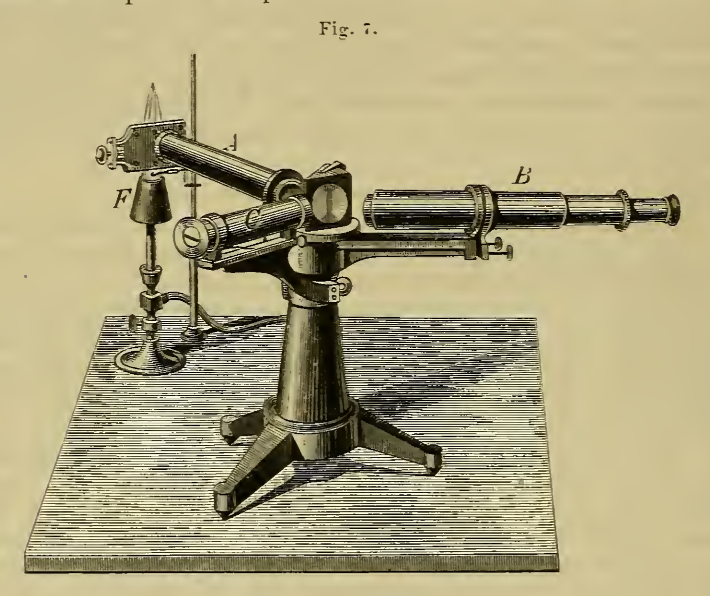
[1]) Vergleiche Spectrum 3 auf der Spectraltafel.

[2]) Vergleiche Spectrum 6 auf der Spectraltafel.

kann: indem man nun bei dieser Drehung das Fernrohr in verschiedene Lagen zu dem Prisma bringt, ist es möglich, jeden beliebigen Theil des Spectrums in die Mitte des Gesichtsfeldes zu bringen und daher genau zu beobachten. Um bei der Benützung des Apparates fremdes Licht abzuhalten, werden Prisma, sowie die gegen das Prisma gekehrten Enden der Röhren *A*, *B*, *C* entweder mit einem schwarzen Tuche oder mit einem passenden, innen geschwärzten Kästchen aus Metall oder Pappendeckel bedeckt.

Vor dem Spalt ist ein Bunsen'scher Gasbrenner *F* aufgestellt, in dessen nicht leuchtender, heisser Flamme die zu untersuchenden Körper verdampft werden.

Fig. 7.



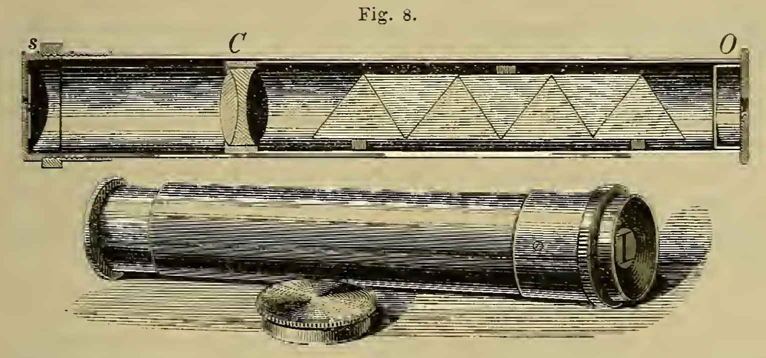
Ausser den angeführten, wesentlichsten Theilen des Apparates, welche genügen, wenn es sich darum handelt, lediglich ein Spectrum zu beobachten, sind gewöhnlich an den Steinheil'schen Apparaten noch Vorrichtungen angebracht, welche den Zweck haben, die Vergleichung zweier Spectra miteinander, sowie die Bestimmung der Lage der Linien im Spectrum zu ermöglichen.

Um die Spectra zweier Flammen mit einander vergleichen zu können, ist vor der unteren Hälfte des Spaltes ein kleines, gleichseitiges Glasprisma so befestigt, dass, wenn man vor dem Spalt in der richtigen Stellung gegen das Prisma die Flammen aufstellt, deren Spectra im Apparate unmittelbar übereinander erscheinen. Diese Vorrichtung kann auch dazu benützt werden, das Spectrum einer Flamme direct mit dem Sonnenspectrum zu vergleichen, also die Lage der durch die Flamme erzeugten Spectrallinien zu den Fraunhofer'schen Linien zu bestimmen:

man hat dann die Flamme so zu stellen, dass ihr Licht durch das kleine Prisma in das Spaltrohr gelangt, ferner muss durch den unbedeckten Theil des Spaltes Sonnenlicht einfallen: es erscheinen dann im Apparate das Sonnenspectrum und das Spectrum der Flamme unmittelbar übereinander.

Die Lage der Spectrallinien kann auch sehr bequem und unabhängig von den Fraunhofer'schen Linien mit Hilfe einer Scala gemessen oder bestimmt werden. Zu diesem Zwecke haben die meisten Spectralapparate eine besondere Vorrichtung, welche auch in der Fig. 7 dargestellt ist. Das etwas excentrisch stehende Rohr *C* wird an dem Ende, welches dem Prisma zugekehrt ist, durch eine Linse geschlossen, in deren Brennpunkt am äusseren Ende dieses Rohres eine Glasplatte angebracht ist, auf welcher sich das ungefährt 15mal verkleinerte, negative, photographische Bild einer Millimeterscale befindet. Oberhalb und unterhalb der Scale ist die Glasplatte mit Stanniol bedeckt oder geschwärzt.

Fig. 8.



Diese horizontal gestellte Scale, deren Theilstriche weiss auf schwarzem Grunde sind, wird, im Falle ihrer Benützung durch eine Kerzen- oder Gasflamme beleuchtet, welche in der richtigen Entfernung von der Scale, u. zw. in der Richtung der Axe des Rohres *C* aufgestellt wird. Das Rohr *C* ist so gestellt, dass seine Axe mit der vorderen Fläche des Prisma's einen ebenso grossen Winkel bildet, als die Axe des Fernrohres *B*. Wenn man also in das Fernrohr *B* hineinsieht, so erblickt man bei richtiger Einstellung gleichzeitig das Spiegelbild der von aussen beleuchteten Scale und das durch das Prisma erzeugte Spectrum, und man ist daher im Stande, die Lage der Spectrallinien nach Scalentheilen zu beurtheilen.

Das Taschenspectroskop oder Miniaturspectroskop von Browning ist in Fig. 8 abgebildet: aus dem oberen Theile der Figur ist die innere Einrichtung des Apparates an einem Längsdurchschnitte, aus dem unteren Theile der Figur die äussere Beschaffenheit ersichtlich.

Das Browning'sche Taschenspectroskop gehört zu den Spectroskopen mit gerader Durchsicht, auch *à vision directe*

genannt. Der Apparat besteht aus zwei in einander verschiebbaren Röhren; die innere Röhre hat an einem Ende die kreisrunde Oeffnung für das Auge des Beschauers, ferner ist in derselben das Prismensystem von 7 Prismen angebracht und das andere Ende der Röhre trägt die Collimatorlinse *C*. Am Ende des äusseren Rohres bei *s* befindet sich der durch Drehen beliebig zu erweiternde und zu verengernde Spalt. Das Ende des Apparates, an dem sich der Spalt befindet, kann zum Schutze des Spaltes vor Staub mit einem Deckel geschlossen werden.

Die scharfe Einstellung eines solchen Taschenspectroskopes findet man auf folgende Weise: Der Spalt wird durch entsprechende Drehung der runden Spaltplatte recht eng gemacht, hierauf wird das Instrument gegen den Himmel gerichtet und nun das innere Rohr so weit ausgezogen, dass man die Fraunhofer'schen Linien *E* und *b* scharf sieht.

Die Taschenspectroskope sind wegen ihres verhältnissmässig geringen Kostenpreises und ihrer leichten und bequemen Handhabung sehr zu empfehlen, sie leisten dem Chemiker bei den gewöhnlichen Analysen wohl ebensoviel, als der grössere Apparat, der früher beschrieben wurde. Für länger dauernde Beobachtungen kann man ein solches Taschenspectroskop in einem Stativ befestigen.

Die Spectralanalyse wird von den Chemikern heutzutage besonders häufig angewendet zum Nachweis der Metalle und zur Auffindung solcher Substanzen, welche im gelösten Zustande charakteristische Absorptionsspectra liefern.

Spectra der Metalle.

Jedes Metall liefert, wenn es in Dampf verwandelt und dieser Dampf zu lebhafter Gluth erhitzt wird, ein ihm eigenthümliches, charakteristisches Linienspectrum, das aus einer bestimmten Anzahl von Linien besteht, welche an ganz bestimmten Stellen im Spectrum erscheinen. Diese Eigenschaft ist als eine fundamentale zu betrachten und kann zur Erkennung der Metalle verwendet werden in der Weise, dass ich den unbekannten, auf Metalle zu prüfenden Körper so stark erhitze, dass er in glühenden Dampf verwandelt wird und dann mit dem Spectralapparate das Spectrum beobachte, welches dieser glühende Dampf liefert. Ein Vergleich des beobachteten Spectrums mit den bekannten Spectren der Metalle wird sofort erkennen lassen, welche Metalle vorhanden sind.

Die Verwandlung der Metalle und Metallverbindungen in glühende Dämpfe gelingt nicht bei allen gleich leicht; bei vielen reicht für diesen Zweck schon eine Weingeistflamme oder die Flamme des Bunsen'schen Brenners hin, bei andern dagegen muss man die Hitze des Knallgasgebläses oder des elektrischen Flammenbogens anwenden. Da die letztgenannten Wärmequellen ziemlich umständlich zu handhaben sind, so hat sich die Spectral-

untersuchung jener Metalle, für welche sie nöthig sind, noch nicht allgemein in den Laboratorien eingebürgert.

Ganz besonders charakteristisch und sehr leicht herzustellen sind die Spectra der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden; man braucht von den meisten Verbindungen dieser Metalle nur eine mit Salzsäure befeuchtete Probe in die nichtleuchtende Flamme des Bunsen'schen Brenners einzuführen, um sofort die charakteristische Flammenfärbung und bei Beobachtung mit dem Spectralapparate das charakteristische Spectrum zu erhalten.[1]) In gleicher Weise verhalten sich auch die Verbindungen des Indiums, des Thalliums und manche Verbindungen des Kupfers.

Es sind daher vor Allem die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden, das Indium, Thallium und Kupfer durch die Spectralanalyse leicht zu ermitteln und wenn es sich um den Nachweis dieser Metalle handelt, pflegt man in den chemischen Laboratorien diese analytische Methode anzuwenden.

Die spectralanalytische Untersuchung auf die genannten Metalle geschieht einfach in folgender Weise: Ist die zu untersuchende Substanz eine Lösung, so wird dieselbe verdampft, der Abdampfrückstand fein zerrieben, mit Salzsäure zu einem Brei angemacht und von diesem auf das Oehr eines Platindrahtes eine minimale Menge gebracht, welche man in den dem Spalte des Spectralapparates zugekehrten Saum der Bunsen'schen Gasflamme einführt (siehe Fig. 7), wobei man gleichzeitig das in dem Apparate erscheinende Spectrum beobachtet.[2]) In vielen Fällen genügt es mit dem Oehr des Platindrahtes einen Tropfen der Lösung aufzunehmen und in die Flamme einzuführen; die beim Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Menge fester Substanz reicht nämlich bei empfindlichen Elementen hin, um die Spectralerscheinung genug deutlich hervorzubringen. Feste Substanzen können direct mit Hilfe eines Tröpfchens Salzsäure auf dem Platindrahte befestigt werden.

Für denjenigen, der die Spectra der angeführten Metalle kennt, ist es ganz leicht, zu entscheiden, welches Metall vorliegt,

---

[1]) Die Verbindungen der Alkalimetalle dürften in der Flamme sofort reducirt werden, so dass der Dampf des Metalles die Flamme färbt; bei den Verbindungen der Erdalkali-Metalle scheint die Reduction nur schwer zu erfolgen, so dass bei der Behandlung dieser Verbindungen in der Bunsen'schen Flamme Linien im Spectrum erscheinen, die zum Theile dem Metalle, zum Theile dem Oxyde angehören.

[2]) Hat man einen Gehilfen, so lässt man von demselben die zu untersuchende Probe in die Flamme halten, während man das Spectrum beobachtet; ist man auf sich selbst bei der Untersuchung angewiesen, so wird der Platindraht mit der Probe an einem Stativ in der richtigen Stellung befestigt und nachdem man sich vor dem Apparate postirt hat, in die Flamme hineingeschoben, worauf man beobachtet.

wenn er das Spectrum einer Substanz beobachtet, welches von einer in diese Gruppe gehörigen Metallverbindung herrührt; bei genügender Uebung ist es auch gar nicht schwer, aus dem Spectrum, welches ein Gemenge von diesen Metallverbindungen liefert, die einzelnen Bestandtheile mit absoluter Sicherheit zu erkennen. Der minder Geübte kann diese Sicherheit erlangen, indem er die Scale des Apparates in Anwendung bringt. Er hat das Spectrum eines jeden Metalles zu untersuchen und sich die Lage der charakteristischen Linien nach Scalentheilen ein für allemal zu notiren: prüft er nun eine unbekannte Substanz, so liest er die Lage jeder einzelnen im Spectrum erscheinenden Linie auf der Scale ab und vergleicht dann mit seinen Aufzeichnungen, wodurch er sofort in die Lage gesetzt wird, die anwesenden Metalle anzugeben.

Ein ganz besonderer Vortheil der Spectralanalyse ist darin gelegen, dass sie eine äusserst empfindliche Methode ist, also den Nachweis minimaler Quantitäten von Metallen gestattet und ferner, dass man im Stande ist, bei der einmaligen Beobachtung des Spectrums, welches ein glühender Dampf liefert, mehrere Metalle nebeneinander zu erkennen.

Im Folgenden sind die Spectra der Alkali- sowie der Erdalkali-Metalle beschrieben, von denen auch einige der für uns wichtigen auf der Spectraltafel abgebildet sind.[1])

Natrium.

Von allen Spectralreactionen ist die des Natriums am empfindlichsten. Die einzige gelbe Linie, welche das Natriumspectrum aufzuweisen hat, (siehe Spectrum 3 auf der Spectraltafel) fällt mit der Fraunhofer'schen Linie *D* zusammen und zeichnet sich durch ihre besonders scharfe Begrenzung, sowie durch ausserordentliche Helligkeit aus. Ist die Flammentemperatur sehr hoch und die Menge der angewandten Substanz gross, so zeigt sich in der nächsten Umgebung der gelben Linie ein schwaches continuirliches Spectrum. Schon an sich schwache, d. h. wenig helle, in ihre Nähe fallende Linien anderer Stoffe erscheinen dann noch mehr geschwächt und werden daher nicht selten erst dann sichtbar, wenn die Natriumlinie zu erlöschen beginnt.

An der Sauerstoff-, Chlor-, Jod- und Bromverbindung, an den schwefelsauren und kohlensauren Salzen zeigt sich die Reaction am deutlichsten, aber selbst bei den kieselsauren, borsauren, phosphorsauren und andern feuerbeständigen Salzen fehlt sie nicht.

Die Empfindlichkeit der Reaction ist eine enorme: nach Versuchen von Bunsen und Kirchhoff genügt $\frac{1}{3.000.000}$ Milligramm

---

[1]) Diese Beschreibungen sind der berühmten Abhandlung von G. Kirchhoff und R. Bunsen: „Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen" im Auszuge entnommen: die Abhandlung ist enthalten in Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie, Band CX, pag. 167.

eines Natronsalzes, um die Reaction im Spectralapparate ganz deutlich hervorzurufen. In dieser unerhörten Empfindlichkeit der Natriumreaction ist auch der Grund zu suchen, dass alle Gegenstände, welche einige Zeit der Luft ausgesetzt waren, beim Erhitzen die Flamme gelb färben und im Spectralapparate die gelbe Natriumlinie zeigen: die in der Luft schwebenden Stäubchen, welche sich allmälig absetzen, bestehen nämlich zum Theil aus Natriumverbindungen.

Kalium.

Die flüchtigen Kaliumverbindungen geben, in der Flamme verdampft, ein sehr ausgedehntes, continuirliches Spectrum, welches nur zwei charakteristische Linien zeigt (siehe Spectrum 2 auf der Spectraltafel); die eine in dem äussersten Roth, an die ultrarothen Strahlen grenzend, α, genau mit der Fraunhofer'schen Linie A zusammenfallend, die andere, β, weit entfernt von dieser, im Violett. Eine sehr schwache, mit der Fraunhofer'schen Linie B zusammenfallende Linie, die aber nur bei sehr intensiver Flamme sichtbar wird, ist wenig charakteristisch. Die Reaction ist viel weniger empfindlich, als die Natriumreaction, doch reicht nach den Versuchen von Bunsen und Kirchhoff $\frac{1}{1000}$ Milligramm chlorsaures Kali hin, um sie dem Auge sichtbar zu machen.

Kalihydrat und sämmtliche Verbindungen des Kaliums mit flüchtigen Säuren zeigen die Reaction ohne Ausnahme. Kieselsaure und ähnliche feuerbeständige Salze des Kaliums bringen dagegen für sich allein nur dann die Reaction hervor, wenn sie sehr reich an Kalium sind; bei geringem Kaligehalt müssen die Substanzen entweder mit kohlensaurem Natron oder noch besser mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen werden, bevor man sie in die Flamme bringt: die Aufschliessung kann für diesen Zweck in der Sodaperle, im Oehr des Platindrahtes oder mit wenigen Tropfen Flusssäure auf dem Deckel eines Platintiegels in wenigen Minuten ausgeführt werden, da ja für die Spectralreaction nur sehr geringe Mengen von Substanz erforderlich sind.

Rubidium.

Unter den Linien, welche das Rubidiumspectrum zeigt, sind besonders zwei prachtvoll violette Linien wegen ihrer ausserordentlichen Intensität zur Erkennung dieses Metalles geeignet. Weniger intensiv, aber immerhin noch charakteristisch sind zwei im Roth befindliche Linien, welche jenseits der Fraunhofer'schen Linie A fallen. Sowie beim Kaliumspectrum, tritt auch hier bei grosser Intensität der Flamme ein mattes, continuirliches Spectrum auf, indem eine Anzahl wenig charakteristischer orange, gelb und grün gefärbter Linien erscheinen. Die meisten Rubidiumsalze sind direct zum Hervorbringen der Spectralreaction geeignet. Die Empfindlichkeit der Reaction ist gross, man kann noch $\frac{2}{10000}$ Milligramme Chlorrubidium erkennen.

Cäsium.

Das Cäsiumspectrum ist besonders durch zwei blaue Linien charakterisirt, die sich durch grosse Intensität und Schärfe der Begrenzung auszeichnen; ausser diesen ist noch eine orangegelbe, scharf begrenzte Linie zu erwähnen. Bei sehr grosser Lichtintensität kommt ein mattes, continuirliches Spectrum und auf diesem noch eine Anzahl von gelben und grünen Linien zum Vorschein, welche aber zur Auffindung kleiner Cäsiummengen nicht geeignet sind. Die Empfindlichkeit der Reaction ist grösser, als bei Rubidium; es genügen noch $\frac{5}{100000}$ Milligramm Chlorcäsium zur Erzeugung der charakteristischen Spectralerscheinung.

Lithium.

Der glühend leuchtende Dampf der Lithiumverbindungen gibt zwei scharf begrenzte Linien, eine gelbe, schwache, nahe der Natriumlinie gegen das Roth des Spectrums hin gelegen und eine rothe, sehr glänzende Linie, welche zwischen den Fraunhofer'schen Linien *B* und *C* liegt. Die Reaction ist ungemein empfindlich, steht aber der Natrium-Reaction an Empfindlichkeit etwas nach, vielleicht nur deshalb, weil das Auge für gelbe Strahlen empfindlicher ist, als für rothe. Es genügen $\frac{9}{1000000}$ eines Milligrammes von kohlensaurem Lithium, um die Spectralreaction hervorzubringen.

Die Sauerstoff-, Chlor-, Brom- und Jodverbindung sind am geeignetsten zur Erkennung des Lithiums durch die Spectralanalyse, aber auch das kohlensaure, schwefelsaure und phosphorsaure Salz eignen sich fast ebenso gut zu diesem Zwecke. Lithionhaltige Minerale brauchen nur in die Flamme gehalten zu werden, um ohne Weiteres die rothe Linie im Spectrum zu zeigen.

Calcium.

Das Calciumspectrum (siehe Spectrum 4 der Spectraltafel) enthält im Grün eine charakteristische und intensive Linie (β), ferner eine intensive Orangelinie (α), welche letztere erheblich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin liegt, als die Natriumlinie und die Orangelinie des Strontiumspectrums.

Diese beiden Linien erscheinen auch bei lange dauerndem Erhitzen; mehrere feine grüne und gelbrothe Linien sieht man nur am Beginne, wenn eine frische Probe von Chlorcalcium in die Flamme eingeführt wird. Eine violette Linie, die aber nur im verfinsterten Zimmer sichtbar ist, gehört auch dem Calciumspectrum an. Nach Versuchen von Bunsen und Kirchhoff kann man noch $\frac{6}{100000}$ Milligramm Chlorcalcium mit dem Spectralapparate erkennen. Nur die in der Flamme flüchtigen Calciumverbindungen zeigen die Reaction, und zwar mit um so grösserer Deutlichkeit, je flüchtiger sie sind. Chlorcalcium, Bromcalcium, Jodcalcium stehen in dieser Beziehung oben an. Schwefelsaurer Kalk gibt das Spectrum erst, nachdem er angefangen hat, basisch zu werden, dann aber sehr glänzend und andauernd. Ebenso entwickelt sich die Reaction des

kohlensauren Kalks am deutlichsten, nachdem die Kohlensäure entwichen ist. Verbindungen des Calciums mit feuerbeständigen Säuren verhalten sich in der Flamme indifferent; werden sie durch Salzsäure angegriffen, so lässt sich die Reaction einfach auf folgende Weise erhalten: Das Pulver der Substanz wird mit Salzsäure zu einem Brei angemacht, den man mit dem Oehr eines Platindrahtes aufnimmt und in die Flamme bringt; nach jedesmaligem Verdampfen der Salzsäure kann man die auf dem Platindrahte befindliche Probe mit einem Tröpfchen Salzsäure befeuchten und man wird dann wieder beim Einhalten in die Flamme das Calciumspectrum wahrnehmen, so lange noch Calcium in der Probe vorhanden ist. Solche Kalkverbindungen, welche durch Salzsäure nicht aufgeschlossen werden (gewisse Silicate), müssen zuerst mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen werden, bevor man sie in die Flamme bringt.

Strontium.

Das Spectrum des Strontiums ist besonders durch die Abwesenheit grüner Streifen charakterisirt. Acht Linien sind darin ausgezeichnet, nämlich sechs rothe, eine orange und eine blaue. Die Orangelinie, welche dicht neben der Natriumlinie nach dem Roth hin auftritt, zwei rothe Linien, welche zwischen den Fraunhofer'schen Linien B und C liegen, endlich eine blaue Linie sind ihrer Lage und Intensität nach die wichtigsten. Die Empfindlichkeit der Strontiumreaction ist jener der Calciumreaction gleich.

Die Chlorverbindung und die übrigen Halogenverbindungen des Strontiums geben die Reaction am deutlichsten, Strontiumhydroxyd und kohlensaures Strontium zeigen sie viel schwächer, schwefelsaures Strontium noch schwächer; die Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren am schwächsten oder gar nicht. Man bringt daher die Probeperle zunächst für sich und nach vorheriger Befeuchtung mit Salzsäure in die Flamme. Hat man Schwefelsäure in der Probe vorauszusetzen, so hält man sie vor dem Befeuchten mit Salzsäure in den reducirenden Theil der Flamme, um das schwefelsaure Salz in das durch Salzsäure zersetzbare Sulfid umzuwandeln.

Baryum.

Das Baryumspectrum (siehe Spectrum 5 auf der Spectraltafel) ist das complicirteste unter den Spectren der Alkali- und Erdalkali-Metalle. Von allen bisher angeführten Spectren unterscheidet es sich schon auf den ersten Blick durch zwei grüne Linien (α und β auf der Spectraltafel bezeichnet), welche alle übrigen an Intensität übertreffen, bei schwacher Reaction zuerst erscheinen und zuletzt wieder verschwinden. Eine dritte grüne Linie (γ) ist zwar weniger empfindlich, aber immerhin noch als charakteristisch zu bezeichnen. Die grosse Ausdehnung des Baryumspectrums ist Ursache, dass die Spectralreaction des Baryums weniger empfindlich ist, als die der bisher betrachteten Metalle; indessen reicht noch $\frac{1}{1000}$ Milligramm von chlorsaurem Baryt hin, um die Spectralerscheinung für einen Augenblick hervorzubringen.

Chlorbaryum. Brombaryum. Jodbaryum. Fluorbaryum. Baryumhydroxyd. kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zeigen die Reaction am ausgezeichnetsten und können daher durch unmittelbares Erhitzen in der Flamme erkannt werden. Barythaltige Silicate, die durch Salzsäure zersetzt werden, zeigen die Reaction, wenn sie, mit Salzsäure befeuchtet, in die Flamme gebracht werden. Solche Barytverbindungen, mit feuerbeständigen Säuren, welche durch Salzsäure nicht angegriffen werden, müssen zuerst in dem Oehr des Platindrahtes mit Soda aufgeschlossen werden, worauf man sie mit Salzsäure behandelt und in die Flamme bringt.

Mit Recht heben Bunsen und Kirchhoff noch folgendes in Bezug auf das Erkennen der Metallspectra hervor: Für denjenigen, welcher die einzelnen Spectren aus wiederholter Anschauung kennt, bedarf es einer genauen Messung (mit Hilfe der Fraunhofer'schen Linien oder der Scale) nicht: ihre Farbe, ihre gegenseitige Lage, ihre eigenthümliche Gestalt und Abschattirung, sowie die Abstufungen ihres Glanzes sind Kennzeichen, welche selbst für den Ungeübten zur sicheren Orientirung vollkommen hinreichen. Diese Kennzeichen sind den Unterscheidungsmerkmalen zu vergleichen, welche wir bei den als Reactionsmittel benutzten, ihrem äusseren Ansehen nach höchst verschiedenartigen Niederschlägen antreffen. Wie es als Charakter einer Fällung gilt, dass sie gelatinös, pulverförmig, käsig, körnig oder krystallinisch ist, so zeigen auch die Spectrallinien ihr eigenthümliches Verhalten, indem die einen an ihren Rändern scharf begrenzt, die anderen entweder nur nach einer oder nach beiden Seiten entweder gleichartig oder ungleichartig verwaschen, oder indem die einen breiter, die andern schmäler erscheinen. Und wie wir nur diejenigen Niederschläge, welche bei möglichst grosser Verdünnung der zu fällenden Substanz noch entstehen, als Erkennungsmittel benutzen, so verwendet man in der Spectralanalyse zu diesem Zwecke nur diejenigen Linien, welche zu ihrer Erzeugung die geringste Menge Substanz und eine nicht allzu hohe Temperatur erfordern.

Bei der Spectralanalyse erscheinen die farbigen Streifen unberührt von fremden Einflüssen und durch das gleichzeitige Vorhandensein anderer Stoffe. Die Stellen, welche diese Streifen im Spectrum einnehmen, bedingen eine chemische Eigenschaft, die so unwandelbarer und fundamentaler Natur ist, wie das Atomgewicht eines Elementes und lassen sich daher mit fast astronomischer Genauigkeit bestimmen.

Absorptionsspectra gefärbter Flüssigkeiten.

Die Entstehung der Absorptionsspectra wurde schon auf Seite 90 im Allgemeinen besprochen, es wurde dort auch das Aussehen derselben erörtert: hier sollen nunmehr speciell jene Absorptionsspectra behandelt werden, welche gefärbten Flüssigkeiten eigenthümlich sind.

Es gibt zahlreiche feste Körper, welche im gelösten Zustande die Eigenschaft besitzen, bei gewöhnlicher Temperatur bestimmte Strahlen des weissen Lichtes zu absorbiren. Geht das weisse Licht irgend einer Lichtquelle, z. B. einer Gaslampe, einer Petroleumlampe oder einer Kerze durch eine Schichte einer solchen absorbirenden Lösung, so erhält man ein Absorptionsspectrum, wenn das Licht nach seinem Austritte aus dieser Lösung mit Hilfe des Prisma's zerlegt wird. Solche absorbirende Körper sind z. B. die Salze des Didym's, die Chromoxydsalze, das übermangansaure Kali, die Blutfarbstoffe, das Fuchsin und viele Andere.

Viele von diesen Absorptionsspectren sind durch charakteristische, dunkle Absorptionsstreifen ausgezeichnet, welche in bestimmter Zahl und an bestimmten Stellen des Spectrums auftreten: es ist daher begreiflich, dass man sie eben so gut zur Erkennung der Körper verwenden kann, wie die durch die glühenden Dämpfe erzeugten Linienspectra.

Die lichtabsorbirenden gefärbten Lösungen lassen sich in Bezug auf ihre Absorptionsspectra in folgende vier Abtheilungen bringen:

I. Einseitig absorbirende Körper. Die Absorption steigt von einer Stelle des Spectrums gegen eines der beiden Enden hin, welches dann mehr oder weniger vollständig absorbirt wird; hieher gehören z. B. Pikrinsäure, Eisenchlorid. Die meisten der einseitig absorbirenden Körper absorbiren das blaue Ende des Spectrums. Je concentrirter die Lösungen sind, desto weiter reicht die Absorption in den übrig bleibenden Theil des Spectrums hinein.

II. Zweiseitig absorbirende Körper. Die Absorption steigt von einer Stelle des Spectrums mehr oder weniger rasch nach beiden Seiten hin. Hieher gehören z. B. Kupferchlorid, mangansaures Kali.

III. Schatten gebende Körper. Die Absorption steigt nicht rasch, sondern ganz allmälig an und nimmt darauf innerhalb des sichtbaren Spectrums wieder ab. Dadurch entstehen breite, verwaschene (nicht scharf begrenzte) Felder oder Streifen, die man Schatten nennt. Hieher gehören z. B. Kobaltchlorür, verdünnte ätherische Eisenrhodanidlösung. Diese Schatten treten bisweilen zugleich mit einseitiger oder zweiseitiger Absorption auf, wie z. B. bei verdünntem Rothwein.

IV. Absorptionsstreifen gebende Körper. Die Absorption steigt an gewissen Stellen des Spectrums plötzlich an und nimmt kurz darauf rasch ab. Dadurch entstehen die Absorptionsstreifen, von denen manche Körper nur einen zeigen, während anderen dagegen mehrere von verschiedener Intensität und Schattirung zukommen. So zeigt das Fuchsin nur einen Absorptionsstreifen (siehe Spectrum 8 der Spectraltafel), das Oxyhämoglobin zeigt deren zwei (siehe Spectrum 6 der Spectraltafel).

Das Absorptionsspectrum eines in Lösung befindlichen Körpers ist nicht unter allen Umständen constant, sondern es wird dessen Beschaffenheit vielmehr durch bestimmte äussere Bedingungen, wie durch die Beschaffenheit des Lösungsmittels, durch die Concentration der Lösung, sowie durch die Temperatur beeinflusst.

Die Lage der Absorptionsstreifen ist häufig wesentlich abhängig von dem Lösungsmittel. Eine wässerige Corallinlösung gibt einen Absorptionsstreifen, der zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E*, nahe bei *E* liegt; der Absorptionsstreifen einer alkoholischen Corallinlösung liegt dagegen näher an *D*. Lösungen des Fuchsin's in Wasser, sowie in Amylalkohol zeigen einen Absorptionsstreifen; die Lage desselben ist aber nicht für beide Lösungen genau dieselbe, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in beiden Fällen die Lage der Streifen mit Hilfe der Scale des Spectralapparates misst. Carmin, Purpurin zeigen in wässeriger Lösung ganz andere Absorptionsstreifen, als in alkoholischer Lösung. Meist rücken die Absorptionsstreifen um so weiter gegen das Roth des Spectrums hin, je grösser die lichtbrechende Kraft des Lösungsmittels ist. Es ist demnach klar, dass, wenn man einen Körper in einer Lösung mit Hilfe des Absorptionsspectrums nachweisen will, auf das Lösungsmittel Rücksicht genommen werden muss.

Manche Körper, die, in concentrirter Lösung oder in dicker Schichte angewendet, ein einseitiges Absorptionsspectrum (Abtheilung I) geben, zeigen Absorptionsstreifen oder Schatten, wenn man eine verdünnte Lösung derselben oder eine dünne Schichte ihrer Lösung beobachtet.

Ein sehr schönes Beispiel in dieser Richtung bietet uns der Farbstoff des arteriellen Blutes, das Oxyhämoglobin. Wenn nämlich weisses Licht durch eine dicke Schichte einer klaren, concentrirten Lösung von Oxyhämoglobin hindurchgeht, so findet man bei der Spectralbeobachtung des Lichtes nach dem Austritt aus der Lösung das rothe Licht von der Fraunhofer'schen Linie *A* bis zum letzten Viertel des Zwischenraumes zwischen den Linien *C* und *D* wenig oder gar nicht geschwächt, von da ab ist jedoch alles dunkel. Verdünnt man nun durch Wasserzusatz allmälig die Blutfarbstofflösung, so hellt sich auch das letzte Viertel des Zwischenraumes zwischen *C* und *D* auf; bei weiterer, starker Verdünnung erscheint dann Grün zwischen den Linien *E* und *b* bis zur Mitte gegen *F* hin; bei noch stärkerer Verdünnung erscheint auch gelbgrünes Licht und endlich bleiben zwei ziemlich scharf begrenzte Absorptionsstreifen bestehen, welche beide zwischen *D* und *E* liegen; der eine davon ist schmaler und dunkler und liegt nahe an *D*, der andere ist breiter, weniger scharf begrenzt und liegt nahe vor *E*. Die beiden für das Oxyhämoglobin sehr charakteristischen Absorptionsstreifen sind noch bei sehr grosser Verdünnung der Lösungen zu erkennen; eine Lösung von 1 Gramm Oxyhämoglobin in 10 Litern Wasser zeigt

die beiden Absorptionsstreifen noch deutlich, wenn die Dicke der beobachteten Flüssigkeitsschichte 1 Cm. beträgt.

Die Temperatur beeinflusst zwar das Absorptionsvermögen vieler, doch nicht aller absorbirenden Lösungen; so werden die Absorptionsstreifen von Fuchsin-, Carmin- und Anilinblau-Lösungen durch Temperatursänderungen nicht alterirt, dagegen dehnt sich die Absorption der Lösungen von chromsaurem Kalium, Eisenchlorid, Pikrinsäure mit dem Ansteigen der Temperatur gegen das rothe Ende des Spectrums hin aus.

Die Aehnlichkeit zweier Absorptionsspectra von verschiedenen Körpern gestattet keineswegs von vornherein den Schluss, dass diese Körper auch in ihrer chemischen Zusammensetzung ähnlich sind, denn es zeigen bisweilen einander sehr nahe stehende Körper sehr differente Absorptionsspectra, wie z. B. die Uranoxyd- und die Uranoxydul-Salze, andererseits zeigen mehrere Körper von sehr verschiedener chemischer Beschaffenheit sehr ähnliche Absorptionsspectra, wie chromsaures Kalium, Eisenchlorid, alkoholische Jodlösung. Im Allgemeinen kommt einem Metalloxyde in seinen verschiedenen Salzverbindungen dasselbe Absorptionsspectrum zu; die verschiedenen Salze eines solchen Metalloxydes sind ja zumeist auch von gleicher Farbe. Wo bedeutende Farbenunterschiede in den Lösungen der verschiedenen Salze vorkommen, da zeigen sich dann auch zumeist Unterschiede in den Absorptionsspectren, so z. B. bei den gewöhnlichen, blassgrün gefärbten Eisenoxydulsalzen und dem gelbgefärbten oxalsauren Eisenoxydul.

Was die Mischungen absorbirender Lösungen betrifft, so zeigen sie häufig die den einzelnen Körpern zukommenden Streifen nebeneinander, gerade so, wie ein Gemenge glühender Dämpfe alle Spectrallinien seiner einzelnen Bestandtheile nebeneinander zeigt; bisweilen finden aber Aenderungen in den Absorptionserscheinungen statt. Eine Mischung von Fuchsin- und Pikrinsäurelösung zeigt die beiden Bestandtheilen eigenthümlichen Absorptionserscheinungen unverändert, dagegen treten wesentliche Aenderungen ein, wenn man zu einer Carminlösung schwefelsaures Kupferoxyd-Ammon oder chromsaures Kalium zusetzt. Solche Aenderungen in den Absorptionsverhältnissen dürften immer darauf beruhen, dass die Bestandtheile einer solchen Mischung nicht unverändert neben einander bleiben, sondern dass chemische Processe und mit diesen Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der absorbirenden Körper stattfinden.

Aus dem bisher über die Absorptionsspectra Gesagten geht hervor, dass nicht jeder Körper, der eine gefärbte, das Licht absorbirende Lösung liefert, ein geeignetes Object zur Erkennung durch die Absorptions-Spectralanalyse ist; allein es gibt doch sehr viele Substanzen, deren Lösungen so charakteristische Absorptionsspectra geben, dass man dieselben eben so gut zur Erkennung dieser Körper benützen kann und thatsächlich auch

bereits benützt, wie irgend welche scharfe chemische Reactionen. Die praktische Chemie hat sich denn auch seit geraumer Zeit der Absorptions-Spectralanalyse bemächtigt und dieselbe zur Erkennung der mannigfaltigsten unorganischen und organischen Körper eingerichtet. Eine umfassende, sehr lehrreiche Zusammenstellung der Körper, welche durch die Absorptions-Spectralanalyse erkannt werden können, hat Vogel[1]) in seinem Buche über Spectralanalyse gegeben.

Zur Beobachtung der Absorptionsspectra von Lösungen bedarf man einer Lichtquelle, die weisses Licht aussendet, einen Spectralapparat und ein Gefäss, welches die zu untersuchende Flüssigkeit aufnimmt. Man kann Sonnenlicht, sowie Gas- und Petroleumlicht mit gleich gutem Erfolge anwenden; von den Spectralapparaten verdienen die kleinen Taschenspectroskope (siehe Fig. 8 auf Seite 93) vor den anderen Apparaten für die Untersuchung der Absorptionsspectra entschieden den Vorzug. Die zu prüfende Flüssigkeit wird entweder in einem Reagensrohre oder in einem viereckigen Glasfläschchen mit ebenen Wänden oder in einer kleinen, aus Spiegelplatten zusammengekitteten Glaswanne untergebracht. Die viereckigen Glasfläschchen und Glaswannen haben ein Rechteck zur Basis und gestatten in Folge dessen die Beobachtung von zwei verschieden dicken Flüssigkeitsschichten, je nachdem man die schmalere oder breitere Seite der Lichtquelle und dem Spalte des Spectralapparates entgegenstellt.

Da viele Körper in dicken Schichten, sowie in concentrirter Lösung andere Absorptionsspectra zeigen, als in dünner Schicht oder verdünnter Lösung (siehe Seite 102), indem häufig erst die verdünnte Lösung charakteristische Absorptionsstreifen zeigt, während die concentrirte Lösung eine ganze Hälfte des Spectrums absorbirt, so ist es unumgänglich nothwendig, die zu untersuchenden Lösungen in dicker und dünner Schichte concentrirt und verdünnt zu prüfen.

Soll eine Flüssigkeit auf ihr Absorptionsspectrum geprüft werden, so verfährt man in folgender Weise: Man stellt den Spectralapparat unter Benützung von Sonnen- oder Lampenlicht richtig ein, so dass das farbige Spectrum in allen Theilen deutlich zu sehen ist und bringt dann knapp vor dem Spalt das Gefäss mit der zu untersuchenden Lösung an; für kurz dauernde Beobachtungen wird das Gefäss vor den Spalt hingehalten, für länger dauernde bringt man Fläschchen oder Eprouvetten auf einem Tischchen oder in einer Klemme befestigt knapp vor dem Spalte an. Ist alles so vorbereitet, so wird durch das Fernrohr des Apparates beobachtet und die Beobachtung mit verschieden dicken Schichten und bei verschiedener Verdünnung wiederholt.

---

[1]) Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe von Dr. Hermann W. Vogel, Nördlingen, C. H. Beck'sche Buchhandlung. 1877.

Sehr einfach und bequem gestaltet sich die Beobachtung mit dem Taschenspectroskop. Man hält dieses, nachdem man es richtig eingestellt hat, mit einer Hand zum Auge und dirigirt es entweder gegen Himmel oder gegen die zu benutzende künstliche Lichtquelle (Gas- oder Petroleumflamme), während man mit der anderen Hand die Eprouvette oder das Fläschchen mit der zu untersuchenden Lösung vor den Spalt des Apparates hält.

Benützt man einen grossen Spectralapparat, so kann man selbstverständlich die Lage der Absorptionsstreifen mit Hilfe der Scale bestimmen und zum Vergleiche verwenden.

Von den zahlreichen Fällen, in denen auch die Absorptions-Spectralanalyse dem Chemiker sehr wesentliche Dienste leistet, mögen nur zwei hervorgehoben werden, welche für uns ein besonderes Interesse haben, nämlich der Nachweis des Fuchsin's im Wein, in Liqueuren, Fruchtsäften und verschiedenen Conditoreiwaaren und ferner der Nachweis des Blutfarbstoffes und seiner Derivate. Wir werden später sehen, dass es durch bestimmte Operationen gelingt, das Fuchsin aus den genannten Substanzen zu extrahiren und durch Beobachtung des Absorptionsspectrums seine Lösung zu erkennen. Ebenso werden wir bei der Behandlung der gerichtlich-chemischen Untersuchungen kennen lernen, dass uns zur Erkennung des Blutfarbstoffes die Beobachtung des Absorptionsspectrums seiner Lösung, sowie die Veränderung dieses Spectrums beim Eingriffe bestimmter Reagentien von sehr grossem Nutzen ist.

II. CAPITEL.

Die Maassanalyse.

Einleitung.

Die quantitativen Bestimmungen der Elemente und chemischen Verbindungen werden von den Chemikern auf dreierlei Art ausgeführt, wie folgt:

I. Das Element oder die Verbindung werden im reinen Zustande (frei von jeder fremden Beimischung) abgeschieden und es wird dann ihre Menge durch Wägen oder Messen bestimmt: so z. B. wird bei den Analysen der kieselsauren Verbindungen die Kieselerde als solche abgeschieden und gewogen; bei der Analyse der Goldverbindungen gelangt das abgeschiedene metallische Gold zur Wägung; bei der Analyse der Stickstoffverbindungen wird so vorgegangen, dass man den Stickstoff als solchen abscheidet, dessen Volumen durch Messen ermittelt und aus diesem Volumen das zugehörige Gewicht berechnet.

II. Der quantitativ zu bestimmende Körper, sei er ein Element oder eine chemische Verbindung, wird in eine Verbindung übergeführt, deren Zusammensetzung genau bekannt ist und die sich für die analytischen Operationen durch ihre Eigenschaften besonders gut eignet; es wird dann die Menge dieser Verbindung bestimmt und daraus die Menge des gesuchten Körpers berechnet. So wird z. B. bei quantitativen Bestimmungen des Chlors in dessen Verbindungen alles vorhandene Chlor in Chlorsilber verwandelt und dieses gewogen; da die quantitative Zusammensetzung des Chlorsilbers genau bekannt ist (143·5 Gewichtstheile Chlorsilber enthalten 35·5 Gewichtstheile Chlor [1]), so kann aus dessen Menge die darin enthaltene Menge des Chlors leicht berechnet werden. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure erfolgt durch Ueberführung derselben in schwefelsauren Baryt, Wägen desselben und Berechnung der Schwefelsäure aus seiner bekannten Zusam-

---

[1] $AgCl = Ag + Cl$.

mensetzung (233 Gewichtstheile schwefelsaurer Baryt enthalten 80 Gewichtstheile Schwefelsäureanhydrid).[1] Die quantitative Bestimmung von Aetzkali kann durch Ueberführung in neutrales schwefelsaures Kalium, Wägen desselben und Berechnen der diesem entsprechenden Menge von Aetzkali erfolgen (174 Gewichtstheile schwefelsaures Kalium entstehen aus 112 Gewichtstheilen Aetzkali).[2]

III. Der Körper, welcher quantitativ bestimmt werden soll (Element oder Verbindung), wird so wie bei II. in eine Verbindung von genau bekannter Zusammensetzung übergeführt, indem man die erforderlichen Reagentien zusetzt. Diesmal aber wird nicht die entstandene Verbindung ihrer Menge nach bestimmt, sondern man ermittelt genau, wie gross die Quantität des zugesetzten Reagens war, welches erfordert wurde, um den zu bestimmenden Körper in die bekannte Verbindung umzuwandeln. Aus der Menge des verbrauchten Reagens wird die Menge des gesuchten Körpers in einfacher Weise durch Rechnung gefunden. Diese Methode III. und die Methode II. kommen also darin überein, dass der zu bestimmende Körper in eine Verbindung von genau bekannter Zusammensetzung übergeführt wird: dagegen unterscheiden sich die beiden Methoden von einander dadurch, dass man bei der Methode II. die Menge dieser Verbindung bestimmt, während bei der Methode III. nur die Menge des einen Bestandtheiles dieser Verbindung, nämlich des zugesetzten Reagens, bestimmt wird. Das Endresultat ergibt sich, wenn beide Methoden genau in der Ausführung sind, mit gleicher Schärfe, weil ja bei beiden Methoden die Kenntniss der Zusammensetzung derselben Verbindung zu Grunde liegt. Die unter II. angeführten Beispiele quantitativer Bestimmungen werden sich demnach in folgender Weise gestalten: Die Substanz, in welcher das Chlor bestimmt werden soll, z. B. Chlornatrium, wird in Wasser gelöst und nun so lange salpetersaures Silber zugesetzt werden, bis eben alles Chlor als Chlorsilber gefällt ist und somit ein weiterer Zusatz des Silbersalzes keinen Niederschlag mehr erzeugt. Ich werde in einer passenden Weise die für diesen Zweck verbrauchte Menge des salpetersauren Silbers ermitteln und aus derselben die Menge des in der Probesubstanz vorhandenen Chlors durch Rechnung finden (170 Gewichtstheile salpetersaures Silber sind erforderlich, um 35·5 Gewichtstheile Chlor zu fällen).[3] Zu der Auflösung von Aetzkali, in welcher das letztere quantitativ zu bestimmen ist, werde ich einige Tropfen Lackmustinctur zusetzen und dann so lange Schwefelsäure zutropfen, bis durch den violetten Farbenton des Lackmusfarbstoffes die Neutralisation des

---

[1] $BaSO_4 = SO_3 + BaO$.

[2] $2\,KHO + SO_4H_2 = 2\,H_2O + K_2SO_4$.

[3] $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$.

Aetzkali's, d. h. dessen Umwandlung, in neutrales schwefelsaures Kalium angezeigt wird; ich werde die Menge der verbrauchten Schwefelsäure in geeigneter Weise bestimmen und daraus die Menge des Aetzkali's berechnen (112 Gewichtstheile Aetzkali werden durch 98 Gewichtstheile Schwefelsäure neutralisirt). [1]) Die unter I. und II. angeführten Methoden der quantitativen Analyse gehören der Gewichtsanalyse an: die Maassanalyse bedient sich ausschliesslich der Methode III. Da sie die Mengen der Reagentien, welche zur Vollführung der nöthigen chemischen Processe erfordert werden, misst, so hat sie den Namen Maassanalyse erhalten; sie wird auch häufig Titriranalyse genannt, weil die angewendeten Reagentien Lösungen von bekanntem Gehalte (Titre) repräsentiren.

Die Messgefässe.

Das Messen von Flüssigkeiten, welches in der Titriranalyse eine grosse Rolle spielt, wird mit Hilfe der Messgefässe vorgenommen, welche für die verschiedenen Zwecke verschieden eingerichtet sind. Diese Gefässe sind aus Glas angefertigt und tragen entweder nur eine Marke oder eine grössere Anzahl, zu einer Scala angeordneter Marken, je nachdem sie zum Abmessen nur einer bestimmten Flüssigkeitsmenge oder beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen sollen; zu den ersteren gehören die Messkolben und Pipetten, zu den letzteren die Mess- oder Mischcylinder und die Büretten.

Bei der Benützung der Messgefässe muss man wohl beachten, ob dieselben „auf Einguss“ oder „auf Ausguss“ graduirt sind. Die „auf Einguss“ graduirten Gefässe fassen bis zu den auf ihnen angebrachten Marken so viel Cubikcentimeter Flüssigkeit, als diese Marken angeben; wenn ich also einen Messkolben dieser Art für 1 Liter bis zur Marke mit einer Flüssigkeit fülle, so enthält der Kolben genau 1 Liter von dieser Flüssigkeit, lasse ich nun diese Flüssigkeit aus diesem Kolben in ein anderes Gefäss ausfliessen, so wird die Menge der ausgeflossenen Flüssigkeit weniger, als 1 Liter betragen, weil ein Theil derselben an den Wänden des Kolbens haften bleibt. Wollte ich aus einem solchen Kolben den ganzen abgemessenen Liter der Flüssigkeit unverkürzt in ein anderes Gefäss übertragen, so müsste ich, nachdem die Flüssigkeit ausgeflossen ist, die an den Kolbenwänden noch haftenden Flüssigkeitstheilchen mit Wasser oder einer anderen passenden Flüssigkeit nachspülen.

Die „auf Ausguss“ graduirten Gefässe lassen, wenn sie bis zur Marke gefüllt waren, so viel von der Flüssigkeit ausfliessen, als die Marke angibt, bei dieser Art von Gefässen ist also der an den Wandungen haften bleibende Theil schon berücksichtigt.

[1]) $2\,KHO + SO_4H_2 = 2\,H_2O + K_2SO_4$.

Wenn ich z. B. von einer Lösung 20 Ccm. abmessen und in ein beliebiges Gefäss übertragen will, so fülle ich eine auf Ausguss graduirte Pipette, welche 20 Ccm. fasst, bis zur Marke und lasse die Flüssigkeit in das betreffende Gefäss einfliessen, in diesem Falle gewinne ich die vollen 20 Ccm. und habe nicht nachzuspülen.

Es sollen nunmehr die wichtigsten und am häufigsten gebrauchten Messgefässe beschrieben werden; ich wähle von den unzähligen Formen derselben, welche im Laufe der Zeit empfohlen worden sind, nur die einfachsten und nach meinen Erfahrungen zweckmässigsten aus.

Die Messkolben.

Die in der Maassanalyse benützten Messkolben haben zumeist die in der Fig. 9 zur Anschauung gebrachte Form eines Kochkolbens mit engem Halse und Glasstöpselverschluss.[1] Die Marke, welche das Fassungsvermögen des Kolbens angibt, befindet sich in der unteren Hälfte des Halses und bildet zweckmässig eine denselben ganz umfassende Kreislinie. Es kommen Messkolben von verschiedenem Fassungsvermögen in Gebrauch, die am häufigsten angewendeten sind die zu 50, 100, 250, 500 und 1000 Ccm. In der Regel sind die Messkolben auf Einguss graduirt; bisweilen sind sie aber sowohl auf Einguss, als auf Ausguss graduirt und in diesem Falle tragen sie natürlich zwei Marken, die untere Marke entspricht der Graduirung auf Einguss, die obere Marke jener auf Ausguss.

Fig. 9.

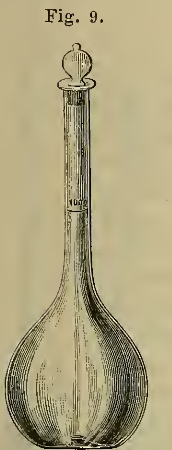


Fig. 10.

Der Mischcylinder.

Der Mischcylinder, auch Messcylinder genannt, ist in Fig. 10 dargestellt; derselbe besteht aus einem dickwandigen, mit massivem Glasfusse versehenen, graduirten cylindrischen Glasgefässe, dessen Mündung durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel zu verschliessen ist. Die gebräuchlichsten Messcylinder fassen 100, 300 und 1000 Ccm. und sind durchgehends „auf Einguss“ graduirt. Je nach dem inneren Durchmesser des Cylinders ist die Eintheilung nach einzelnen oder nach je fünf Cubikcentimetern gemacht und eingeätzt.

---

[1]) Viele käufliche Messkolben haben keinen eingeriebenen Glasstöpsel, der allerdings für manche Zwecke entbehrlich, für andere dagegen nothwendig oder zum mindesten sehr nützlich ist.

Verwendung finden diese Cylinder zur Volumenbestimmung einer gegebenen Flüssigkeit, sowie auch dann, wenn es sich darum handelt, zwei Flüssigkeiten in bestimmtem Verhältnisse mit einander zu mischen. Im ersten Falle wird die zu messende Flüssigkeit in den Cylinder gegossen, dieser auf eine horizontale Unterlage, z. B. auf eine Tischplatte gestellt und das Volumen an der eingeätzten Scale abgelesen. Soll z. B. 1 Volumen concentrirter Kalilauge mit neun Volumen Wasser verdünnt werden, so füllt man in den Cylinder 100 Ccm. Lauge und füllt dann Wasser hinzu, bis dasselbe den Theilstrich erreicht, der 1000 Ccm. anzeigt; durch Verschliessen des Cylinders mit dem Stöpsel und Schütteln erhält man eine gleichförmige Mischung. Für sehr genaue Arbeiten eignen sich die Mischcylinder nicht, weil die Fehler, welche beim Ablesen entstehen, in Folge des grossen Lumens dieser Cylinder ziemlich beträchtlich werden.

Die Pipette.

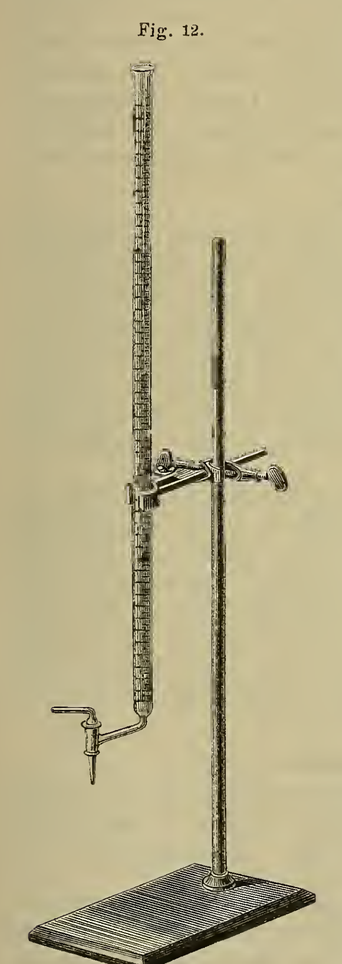
Fig. 11.



Die in Fig. 11 abgebildete Pipette besteht aus einer in der Mitte erweiterten Glasröhre, welche dazu bestimmt ist, ein bestimmtes Volumen einer Flüssigkeit aus einem Gefässe aufzusaugen und in ein zweites Gefäss zu übertragen; es existiren verschieden geformte Pipetten, die hier abgebildete Form hat sich als die zweckmässigste bewährt, vor Allem, weil sie das Entnehmen von Flüssigkeit auch aus enghalsigen Flaschen gestattet. Die am gewöhnlichsten gebrauchten Pipetten fassen bis zu der oben angebrachten Marke *a* (siehe Zeichnung) 1, 2, 5, 10, 20, 50 Ccm.; Pipetten mit noch grösserem Fassungsraum sind nicht mehr bequem zu handhaben und desshalb unpraktisch. Das Abmessen von Flüssigkeit mittelst der Pipette geschieht auf folgende Weise: Das untere Ende wird in die Flüssigkeit eingetaucht und, während man die obere Marke im Auge behält, mit dem Munde am oberen Ende so lange gesaugt, bis die Flüssigkeit über der Marke angelangt ist; die mit dem Daumen und Mittelfinger gehaltene Pipette wird nun r a s c h mit dem Zeigefinger oben geschlossen und aus der Flüssigkeit herausgehoben. Durch leises Lüften des Zeigefingers lässt man tropfenweise so lange Flüssigkeit unten ausfliessen, bis der obere Stand derselben genau die Marke erreicht hat. Was nun das richtige Uebertragen der gewünschten Flüssigkeitsmenge aus der so gefüllten Pipette in ein beliebiges Gefäss betrifft, so ist Folgendes zu beachten: Die Pipetten sind durchwegs „auf Ausguss“ graduirt; lässt man nun eine Pipette ausfliessen, so bleibt schliesslich doch die unterste Spitze derselben mit der Flüssigkeit gefüllt in Folge der Adhäsion, nach einigem Zuwarten nimmt diese in der Spitze befindliche Flüssigkeitsmenge noch zu. Streicht man nun die Spitze der Pipette gegen

die Wand des Gefässes, in das man die Flüssigkeit einfliessen lässt, so fliesst noch etwas Flüssigkeit aus der Spitze heraus, eine weitere kleine Partie kann man durch Ausblasen noch entfernen. Aus dem soeben Erörterten geht hervor, dass man die Pipetten beim Abmessen und Uebertragen von Flüssigkeitsmengen nicht beliebig benützen darf, wenn nicht grobe Fehler unterlaufen sollen, sondern dass man an ganz bestimmte Normen gebunden ist. Die Pipetten sind durchwegs „auf Ausguss" und zumeist auch „auf Abstrich" graduirt, d. h. es fliesst aus der bis zur oberen Marke gefüllten Pipette so viel Flüssigkeit aus, als die Marke besagt, wenn man ruhig abfliessen lässt und den zuletzt an der Spitze der Pipette hängenden Tropfen an der Wand des Gefässes abstreicht, in welches die Flüssigkeit übertragen wird. Würde man dieses Abstreichen nicht vornehmen, so bekäme man zu wenig, würde man die Pipette ausblasen, so bekäme man zu viel Flüssigkeit. Eine recht zweckmässige Einrichtung haben die Pipetten mit zwei Marken, die eine davon *a* ist oben, die andere *b* unten nahe der Ausflussöffnung angebracht (siehe Fig. 11). Bei Anwendung dieser Pipetten hat man die Flüssigkeit von der oberen Marke an so lange ausfliessen zu lassen, bis ihr Stand die untere Marke erreicht, um die auf der Pipette verzeichnete Flüssigkeitsmenge zu übertragen.

Fig. 12.



Die Bürette.

Die Bürette ist für die Maassanalyse der wichtigste und am häufigsten gebrauchte Apparat; sie dient nämlich vor Allem dazu, die bei den Analysen erforderlichen Reagentien zur Probesubstanz zufliessen zu lassen, bis die Reaction vollendet ist und dann die verbrauchten Mengen der Reagentien anzugeben.

Von den zahlreichen Formen der Bürette, welche in Anwendung gekommen sind, ist die Glashahnbürette ganz entschieden die vollendetste, wenn der Hahn correct eingeschliffen ist. Die Glasbläser erzeugen dermalen tadellose Glashähne und es kommen daher jetzt auch genug Glashahnbüretten in den Handel.

welche, wenn der Hahn mit einer Spur Vaselin gefettet ist, nicht tropfen.[1] Die Glashahnbürette, welche in Fig. 12 dargestellt ist (befestigt in einer geeigneten Klemme), besteht aus einer mässig weiten Glasröhre, die oben offen, unten verjüngt, rechtwinklig umgebogen und am Ende mit einem Glashahne versehen ist. Die Theilung ist entweder nach Fünfteln oder Zehnteln von Cubikcentimetern ausgeführt, je nachdem die Bürette für gewöhnliche technische Analysen oder für genauere Analysen verwendet werden soll. Gehandhabt wird die Bürette in folgender Weise: Vor Allem wird dieselbe gut ausgewaschen, getrocknet und der Hahn mit etwas Vaselin eingefettet; man füllt — bei geschlossenem Hahne — die als Reagens zu verwendende Flüssigkeit mit Hilfe eines Trichters ein, so dass die Bürette fast ganz damit erfüllt ist, öffnet dann rasch einen Augenblick den Hahn ganz und schliesst ihn wieder, damit Luftblasen, die sich im unteren engen Theile der Bürette befinden, herausgeschafft werden und auch die Hahnbohrung mit Flüssigkeit sich fülle. Durch entsprechende Regulirung des Hahnes kann man die Flüssigkeit im continuirlichen Strahle oder tropfenweise aus der Bürette ausfliessen lassen.

Das Ablesen.

Beim Ablesen an den in der Maassanalyse gebrauchten Messgefässen müssen gewisse Regeln streng eingehalten werden. Vor Allem sind die Apparate so aufzustellen oder einzuklemmen, dass deren Längsaxe genau vertical steht. Das Auge muss, sowie dies ja auch beim correcten Ablesen der Thermometer und Barometer geschieht, mit der Begrenzung der Flüssigkeit, also mit der Marke oder dem Theilstriche der Theilung, welche das Ende der zu messenden Flüssigkeitssäule berührt, in einer horizontalen Ebene liegen.

Bei der Maassanalyse kommen fast ausschliesslich wässerige Flüssigkeiten zur Verwendung; diese werden in den Messgefässen wegen der Adhäsion der Flüssigkeit zum Glase von concaven Flächen begrenzt und es ist daher unbedingt nothwendig, dass alle Ablesungen in gleicher Weise ausgeführt werden. Man liest bei durchsichtigen Flüssigkeiten stets an der untersten Begrenzung und bei undurchsichtigen Flüssigkeiten, wie Jodlösung, Lösung von übermangansaurem Kalium an der obersten Begrenzung der Flüssigkeit ab.

Normalflüssigkeiten.

Beim Titriren werden ausschliesslich Reagentien in Lösung (sogenannte Maassflüssigkeiten) verwendet, deren Gehalt an der wirksamen Substanz genau bekannt ist. Je genauer man den

[1] Eine Glashahnbürette, deren Hahn nicht sehr gut eingeschliffen ist und die deshalb tropft, macht dem Chemiker viel Verdruss, man muss daher diese Apparate beim Ankaufe prüfen und nur solche behalten, die nicht tropfen.

Wirkungswerth dieser Lösungen kennt, desto genauer fallen die Resultate aus und es ist daher klar, dass man auf die Bereitung, respective Feststellung des Wirkungswerthes dieser Reagentien die grösste Sorgfalt zu verwenden hat.

In der Maassanalyse kommen zweierlei Maassflüssigkeiten zur Anwendung, solche, die eine beliebige, ganz willkürliche Concentration besitzen, sogenannte empirische Maassflüssigkeiten, und solche, die nach einem bestimmten Systeme hergestellt sind, sogenannte Normalflüssigkeiten oder Normallösungen.

Die Normallösungen haben vor den empirischen Maassflüssigkeiten nur das eine voraus, dass die Berechnung der analytischen Resultate bei ihrer Anwendung sich einfacher gestaltet; ein Chemiker, der viele Maassanalysen auszuführen hat, wird sich also mit Vorliebe der Normallösungen bedienen, wo es nur immer angeht und nur dann empirische Lösungen anwenden, wenn es schwer ist, Normallösungen dauernd herzustellen, also bei der Anwendung von mehr oder weniger leicht zersetzlichen Substanzen, wie z. B. dem übermangansauren Kalium. Es hätte keinen Sinn, eine nach einem bestimmten Systeme beschaffene Lösung dieses Salzes für die Maassanalyse herzustellen, weil der Wirkungswerth dieser Lösung in Folge der fortdauernden langsamen Zersetzung, welche das Salz in wässeriger Lösung erleidet, sich bald ändert.

Die Normallösungen werden nach dem dermalen bestehenden und allgemein acceptirten titrimetrischen Systeme in der Weise bereitet, dass man, das Atomgewicht des Wasserstoffes als Vergleichseinheit gesetzt, von der wirksamen Substanz ein Aequivalentgewicht, in Grammen ausgedrückt, in so viel Wasser löst, dass die Flüssigkeit den Raum von 1 Liter einnimmt, mit anderen Worten: Ein Liter der Normalflüssigkeit enthält 1 Aequivalentgewicht, in Grammen ausgedrückt, von der wirksamen Substanz. Eine Normaljodlösung wird, da 1 Atomgewicht Jod 1 Atomgewicht Wasserstoff äquivalent ist, 127 Gramm Jod im Liter enthalten; eine Normalsilberlösung muss aus dem analogen Grunde 108 Gramm Silber, resp. 170 Gramm salpetersaures Silber im Liter enthalten. Auf 1 Liter der Normalkochsalzlösung kommen 58·5 Gramm Chlornatrium (enthaltend 1 Atomgewicht Chlor = 35·5 und 1 Atomgewicht Natrium = 23).

Bei der Bereitung der Normalsäuren für die Alkalimetrie gilt als Aequivalenteinheit jene Säuremenge, welche 1 Atom durch Metall vertretbaren Wasserstoffes enthält, das sind also die durch die Formeln HCl, NO_3H, $C_2H_4O_2$ ausgedrückten Mengen; wir haben demnach für je 1 Liter Normalsäure, von den einbasischen Säuren je 1 Molekulargewicht derselben, in Grammen, zu nehmen, von den zweibasischen Säuren, wie z. B. der Schwefelsäure (SO_4H_2) dagegen nur die Hälfte des Molekulargewichtes, weil 1 Molekül Schwefelsäure 2 Atome vertretbaren Wasserstoffes enthält und demnach 2 Molekülen Salzsäure äquivalent ist.

Die Normallösungen von Aetzkali, Aetznatron, Aetzbaryt u. s. w. sind so herzustellen, dass sie durch gleich grosse Volumina der Normalsäuren neutralisirt werden, dies wird aber geschehen, wenn ein Liter 1 Molekulargewicht Aetzkali oder Aetznatron oder ein halbes Molekulargewicht Aetzbaryt (in Grammen) gelöst enthält.

Wenn dieses System strenge durchgeführt würde, so erhielte man einzelne Maassflüssigkeiten von zu grosser Concentration wegen des hohen Atom- oder Molekulargewichtes der zu lösenden Substanz; so würde, wie schon erwähnt, die Normaljodlösung 127 Gramme Jod und die Normalsilberlösung 170 Gramme salpetersaures Silber im Liter enthalten. In solchen Fällen stellt man, dem Decimalsysteme treu bleibend, Zehntel-Normallösungen dar, indem man ein Zehntel der von dem System geforderten Quantität, also z. B. 12·7 Gramm Jod, 17 Gramm salpetersaures Silber für 1 Liter Flüssigkeit verwendet.

Was die Bereitung der Normalflüssigkeiten betrifft, so kann dieselbe auf zweierlei Weise geschehen. Lässt sich die als Reagens zu verwendende Substanz im ganz reinen Zustande herstellen und unverändert abwägen, so wägt man die von dem titrimetrischen Systeme geforderte Quantität ab, das ist also 1 Aequivalentgewicht in Grammen (für $^1/_{10}$ Normallösungen $^1/_{10}$ Aequivalentgewicht in Grammen), bringt dieselbe in einen Literkolben und fügt allmälig Wasser bis zur Marke hinzu. Nach geschehener Lösung wird der verstopfte Kolben kräftig geschüttelt, damit die Flüssigkeitsschichten sich gleichförmig mischen, und wenn dies geschehen, ist die Normallösung fertig. In dieser Weise können nur solche Substanzen behandelt werden, welche, wie schon gesagt, sich absolut rein in der durch ihre Formel ausgedrückten Zusammensetzung darstellen lassen und die beim Wägen weder durch Verdunsten noch durch Anziehen von Wasser ihr Gewicht und ihre Zusammensetzung verändern. Diesem Postulate entsprechen nur sehr wenig Substanzen und man muss daher bei der Bereitung der Normallösungen gewöhnlich einen anderen Weg einschlagen. Dieser besteht darin, dass man sich roh auf einer gewöhnlichen, nicht analytischen Waage etwas mehr, als die erforderliche Menge der Titersubstanz abwägt und dieselbe im Literkolben in Wasser zu einem Liter Flüssigkeit löst. Von dieser gleichförmig gemischten Flüssigkeit wird eine Probe genau abgemessen, der Gehalt an der Titersubstanz mit einer möglichst genauen Methode quantitativ bestimmt und hierauf wird durch Zusatz einer durch Rechnung sich ergebenden Wassermenge die concentrirte Lösung zur Normallösung verdünnt. Ein Beispiel wird diese Art der Bereitung von Normalflüssigkeiten erläutern: Es sei Normalschwefelsäure zu bereiten. Da die Schwefelsäure ungemein begierig Wasser anzieht, so ist es nicht möglich, dieselbe von constanter Zusammensetzung abzuwägen, denn sie würde, sobald man sie aus einem Gefäss in das tarirte Gefäss

übergiesst, schon ganz merkliche Mengen Wasser aus der Luft aufnehmen. Ich bereite mir daher zunächst eine etwas concentrirtere Säure, indem ich mir von der reinen, destillirten, englischen Schwefelsäure 52 Gramm abwäge [1]) und im Literkolben mit Wasser auf einen Liter verdünne. Von der ausgekühlten Säure messe ich nun 2 Proben zu je 10 Ccm. genau ab und bestimme in denselben mit aller Sorgfalt die Schwefelsäure quantitativ, indem ich mit Chlorbaryum fälle, den Niederschlag sorgfältigst auswasche, abfiltrire und nach Einäscherung des Filters und Glühen des schwefelsauren Baryts denselben wäge.

Das in beiden Versuchen erhaltene Gewicht des schwefelsauren Baryts betrage 1·1842, resp. 1·1890 Gramm, im Mittel also 1·1866 Gramm, welche 0·5 Grm. Schwefelsäurehydrat ($SO_4\,H_2$) entsprechen. Ein Liter dieser Schwefelsäure enthält somit 50 Gramm Schwefelsäurehydrat und dieselbe ist demnach für eine Normalsäure, die nur 49 Gramm im Liter enthalten darf, zu concentrirt. Zunächst ergibt nun die Rechnung, dass 1 Liter von meiner Säure 1020·4 Ccm. Normalsäure, mithin 1 Ccm. meiner Säure 1·0204 Ccm. Normalsäure entspricht, denn:

$$49 : 1000 = 50 : x; \quad x = 1020{\cdot}4.$$

Da ein Liter Normalsäure 49 Gramm Schwefelsäure enthält, diese Menge aber in 980 Ccm. meiner Säure enthalten ist [2]), so kann ich durch Verdünnen von 980 Ccm. meiner Säure mit 20 Ccm. Wasser einen Liter Normalsäure herstellen und dies wird am besten in der Weise geschehen, dass ich zuerst in einen trockenen Literkolben aus einer Bürette oder Pipette 20 Ccm. Wasser einfliessen lasse und dann von der zu concentrirten Säure genau bis zur Litermarke einfülle.

Die mit aller Sorgfalt bereiteten Maassflüssigkeiten müssen auch gut aufbewahrt werden, damit sie im Laufe der Zeit nicht ihren Gehalt (Titer) ändern. Veränderungen der Maassflüssigkeiten können vornehmlich erfolgen durch Verdunsten von Wasser oder gelösten Stoffen (z. B. Jod, Ammoniak), ferner in Folge von chemischen Zersetzungen, die durch die Einwirkung des Lichtes entstehen, endlich durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft und der in ihr enthaltenen Kohlensäure. Um das Verdunsten von Wasser, sowie gelösten Stoffen, ferner die zersetzende Wirkung des Lichtes zu beseitigen, bewahrt man die Maassflüssigkeiten in Glasflaschen, welche mit gut eingeriebenen Glasstöpseln verschlossen sind, an einem kühlen und dunklen Orte auf. Die alkalischen Laugen, wie Normalkali- oder Natronlauge, ferner

[1]) Für 1 Liter Normalschwefelsäure brauchen wir 1 Aequivalentgewicht derselben, dieses ist gleich einem halben Molekulargewicht ($^1/_2\ SO_4\,H_2$), d. i. 49 Grammen, weil die Schwefelsäure zweibasisch ist. 52 Gramme Schwefelsäure geben also eine concentrirtere Lösung als die Normalsäure ist.

[2]) $1000 : 50 = x : 49;\ x = 980.$

Barytwasser, denen besonders die Kohlensäure der Luft schädlich ist, werden am besten vor diesem schädlichen Einflusse dadurch geschützt, dass man sie in Glasflaschen füllt, welche mit einem gut passenden, doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen werden, dessen eine Bohrung ein mit Natronkalk gefülltes Rohr trägt, während sich in der andern Bohrung eine als Heber dienende Glasröhre befindet, an deren äusserem, längern Schenkel am Ende entweder ein Glashahn oder mittelst eines Kautschukrohres ein Quetschhahn angebracht ist. Aus diesen so hergerichteten Flaschen wird die alkalische Flüssigkeit ausschliesslich mit Hilfe des Hebers entnommen, indem man den Hahn der mit Flüssigkeit gefüllten Heberröhre öffnet; in dem Maasse, als Flüssigkeit ausfliesst, strömt oben Luft durch die Natronkalkröhre, also frei von Kohlensäure in die Flasche ein.

Normalflüssigkeiten, welche schon alt sind, d. h. vor langer Zeit bereitet und dann aufbewahrt wurden, müssen, da sich ihr Titer möglicherweise geändert hat, vor der Verwendung einer neuerlichen Prüfung unterzogen werden; diese sogenannte „Urprüfung“ kann je nach der Natur der Flüssigkeit entweder auf maassanalytischem, oder auf gewichtsanalytischem Wege vorgenommen werden. So z. B. wäre in einer alten Normalschwefelsäure der Schwefelsäuregehalt gewichtsanalytisch zu bestimmen, indem man eine genau abgemessene Menge der Säure mit Chlorbaryum ausfällt und den sorgfältig gewaschenen und mit den nothwendigen Cautelen behandelten schwefelsauren Baryt wägt. Findet man bei der Urprüfung eine Abweichung des Titers von demjenigen, welcher einer Normalflüssigkeit zukommt, so muss man entweder die Flüssigkeit durch geeignete Behandlung in eine Normalflüssigkeit verwandeln (was auf einfache Weise nur durch Verdünnen mit der berechneten Wassermenge geschieht, wenn die Flüssigkeit zu concentrirt geworden ist) oder man muss die Abweichung vom Titer der Normalflüssigkeit in Rechnung bringen und dies geschieht am einfachsten dadurch, dass man die bei der Titrirung verbrauchte Anzahl von Cubikcentimetern der nicht normalen Flüssigkeit durch Multiplication mit dem entsprechenden Factor in Normalflüssigkeit umrechnet. Die Untersuchung einer lange aufbewahrten Schwefelsäure hätte z. B. einen Gehalt von 51 Milligrammen Schwefelsäure in Cubikcentimeter ergeben; die Normalsäure soll nur 49 Milligramme enthalten. Da 51 Milligramme Schwefelsäure somit in 1·04 Ccm. Normalsäure enthalten sind, so wird jeder Cubikcentimeter der alten Säure gerade so wirken, wie 1·04 Ccm. Normalsäure, und wenn ich bei einer Titrirung 10 Ccm. der alten Säure verbrauche, so habe ich 1·04 mal 10, d. i. 10·4 Ccm. Normalsäure in Rechnung zu nehmen.

Die Indicatoren.

Aus dem Wesen der Maassanalyse, von einem bestimmten Reagens, d. h. von einer Maassflüssigkeit genau die zur Vollführung

eines bestimmten chemischen Processes erforderliche Menge, nicht mehr und nicht weniger zuzusetzen und aus dem verbrauchten Volumen dieser Maassflüssigkeit die Quantität des gesuchten Körpers zu berechnen, ergibt sich das Bedürfniss, Körper zu besitzen, welche anzeigen, dass die betreffenden maassanalytischen Reactionen beendet sind, d. h. dass eben genug von der Maassflüssigkeit zugesetzt ist; wir nennen solche Körper, welche uns das Ende der genannten Reactionen erkennen lassen, Indicatoren und besitzen deren eine grosse Zahl für die verschiedenen Methoden, so z. B. Lackmustinctur für die Alkali- und Acidimetrie, Stärke für die mit Jodlösung auszuführenden Analysen, chromsaures Kalium bei der Bestimmung des Chlors mit Silberlösung u. s. w.

Eintheilung der maassanalytischen Methoden.

Die Reactionen, welche zu maassanalytischen Bestimmungen angewendet werden können, sind sehr zahlreich, die aus ihnen abgeleiteten Methoden lassen sich indessen alle in drei Gruppen eintheilen. 1. Die *Alkali- und Acidimetrie* umfasst jene Methoden, welche zur Bestimmung der Säuren und der alkalisch reagirenden Substanzen angewendet werden. 2. Die *Oxydations- und Reductionsanalyse* umfasst die Methoden, welche oxydirbare und reducirbare Substanzen durch Anwendung von Oxydations- und Reductionsmitteln (z. B. Kaliumpermanganat, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron) zu bestimmen geeignet sind. 3. Die *Fällungsanalyse* endlich enthält Methoden, bei deren Anwendung die zu bestimmenden Substanzen in unlösliche Niederschläge verwandelt werden in ähnlicher Weise, wie dies bei der Gewichtsanalyse so häufig geschieht. Bei den maassanalytischen Fällungsmethoden wird von der den Niederschlag erzeugenden Normalflüssigkeit so lange zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht oder bis durch eine andere Erscheinung angezeigt wird, dass der zu bestimmende Körper vollkommen gefällt ist, so z. B. kann das Chlor in einer Kochsalzlösung auf zweierlei Art maassanalytisch bestimmt werden: 1. Man setzt zu der mit Salpetersäure angesäuerten Kochsalzlösung so lange Zehntelnormal-Silberlösung, bis nach dem Absetzen des Chlorsilbers in der klaren, über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit ein Tropfen Silberlösung keine Trübung mehr erzeugt. 2. Man mischt zu der Kochsalzlösung einen Tropfen einer Auflösung von chromsaurem Kalium und titrirt nunmehr mit der Zehntelnormal-Silberlösung. Anfangs entsteht ein weisser Niederschlag von Chlorsilber; sobald alles Chlor als Chlorsilber gefällt ist, entsteht ein rother Niederschlag von chromsaurem Silber; ich werde daher bis zum Eintritt der Rothfärbung des Niederschlages Silberlösung zusetzen.

Es sollen nun von den zahlreichen analytischen Methoden der drei angeführten Gruppen nur diejenigen näher ausgeführt werden, welche in den Rahmen dieses Buches hineingehören.

Alkali- und Acidimetrie.

Die Methoden zur maassanalytischen Bestimmung von Basen und Säuren (Alkali- und Acidimetrie) beruhen auf folgenden Thatsachen: 1. Wenn Säuren und Basen in Lösung zusammenkommen, so neutralisiren sie sich gegenseitig, d. h. sie verbinden sich mit einander zu Salzen und zwar erfolgt die Verbindung nach bestimmten, unveränderlichen Gewichtsverhältnissen. 2. Die blaue Lösung des Lackmusfarbstoffes (Lackmustinctur) wird durch Säuren roth gefärbt, die so veränderte, rothe Farbstofflösung wird, wenn eine Base bis zur Neutralisation oder im Ueberschusse zugesetzt wird, wieder blau. Neutrale Salze verändern weder die Farbe der urspünglichen blauen, noch die der durch Säuren gerötheten Lackmustinctur.

Wenn ich daher eine Lösung einer Säure mit Lackmus roth färbe und dann eine alkalische Flüssigkeit z. B. Kalilauge zusetze, so wird die rothe Farbe nur so lange bestehen, als noch freie Säure vorhanden ist; in dem Augenblicke, wo alle Säure neutralisirt ist, wird die Flüssigkeit blau werden; umgekehrt wird die durch Lackmus blau gefärbte Lösung eines Alkalis, z. B. Kalilauge, auf Zusatz einer Säure so lange die blaue Farbe behalten, so lange noch freies Alkali vorhanden oder dasselbe eben nur zu neutralem Salze gebunden ist, sowie aber ein Ueberschuss von Säure in die Flüssigkeit kommt, der kein Alkali mehr zur Salzbildung findet, wird die blaue Farbe in Roth übergehen.

Man ist demnach durch die Anwendung des Lackmusfarbstoffes als Indicator im Stande, genau anzugeben, wann beim Zusatz einer Säure zu einer Base oder umgekehrt beim Zusatz einer Base zu einer Säure Neutralität, d. h. Bildung eines neutralen Salzes eingetreten ist.

Da wir nun die Gewichtsverhältnisse genau kennen, nach denen sich die verschiedenen Basen mit den verschiedenen Säuren verbinden, d. h. da wir wissen, wie viel von einer bestimmten Säure erfordert wird, um eine gegebene Menge einer bestimmten Base zu neutralisiren, so ist es für die quantitative Bestimmung von Säuren und Basen ausreichend, zu wissen, wie viel von einer Alkali-, resp. Säurelösung, deren Gehalt genau bekannt ist, zur Neutralisation erfordert wird; diese Mengen in Cubikcentimetern zu bestimmen, ist die Aufgabe der alkali- und acidimetrischen Bestimmungen, welche demnach so ausgeführt werden, dass man zu dem mit Lackmustinctur versetzten Untersuchungsobjecte aus der Bürette so lange Normalsäure, resp. Normalalkali zufliessen lässt, bis eben die Neutralität der Flüssigkeit angezeigt wird. Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normallösung ergibt sich dann, wie wir bald sehen werden, durch einfache Rechnung die Quantität Säure oder Base in dem Untersuchungsobjecte.

Was die bei der Bildung neutraler Salze aus Säuren und Basen obwaltenden Gewichtsverhältnisse betrifft, so ergeben sich

dieselben für jeden speciellen Fall aus der Ueberlegung, dass aus der Säure durch den Eintritt von Metall an die Stelle des vertretbaren Wasserstoffes das Salz gebildet wird. Kenne ich also die Basicität der Säure und die Valenz des Metalles der Base, so weiss ich auch, wie viel Moleküle von der Base zur Sättigung von einem Molekul Säure nöthig sind. So z. B. sind zur Sättigung von 1 Molekulargewicht Schwefelsäure 2 Molekulargewichte Aetzkali, dagegen nur 1 Molekulargewicht Aetzbaryt erforderlich, denn die Schwefelsäure enthält im Molekul 2 Atome vertretbaren Wasserstoffes (sie ist zweibasisch), 1 Molekul Aetzkali enthält 1 Atom des einwerthigen Metalles Kalium, 1 Molekul Aetzbaryt enthält 1 Atom des zweiwerthigen Metalles Baryum.

Als Vergleichseinheit für Säuren ist allgemein das Molekulargewicht einer einbasischen Säure, wie Salzsäure, Salpetersäure und das Molekulargewicht einer einsäurigen Base, wie Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak angenommen. Die diesen Einheiten gleichwerthigen oder äquivalenten Mengen werden Aequivalente genannt. Es repräsentirt also 1 Molekulargewicht Salzsäure, 1 Molekulargewicht Salpetersäure, ein halbes Molekulargewicht Oxalsäure je 1 Aequivalent Säure; die angeführten Mengen der genannten Säuren leisten bei der Salzbildung gleichviel, d. h. jede der angeführten Quantitäten vermag dieselbe Menge einer Base zu sättigen. Ferner repräsentirt 1 Molekulargewicht Aetzkali, 1 Molekulargewicht Aetznatron, 1 Molekulargewicht Ammoniak, ein halbes Molekulargewicht Aetzbaryt je 1 Aequivalent Base, denn jede der angeführten Mengen Base vermag dieselbe Quantität einer Säure zu neutralisiren.

Die eben normirten Aequivalentgrössen von Säure und Base neutralisiren sich genau, d. h. 1 Aequivalent Säure bildet mit 1 Aequivalent Base ein neutrales Salz. Demnach wird 1 Molekul einer einbasischen Säure (entsprechend 1 Aequivalent) von einem Molekul einer einsäurigen Base (entsprechend 1 Aequivalent) neutralisirt, 1 Molekul einer zweibasischen Säure (entsprechend 2 Aequivalenten) braucht 2 Molekule einer einsäurigen oder 1 Molekul einer zweisäurigen Base u. s. w.

Normalsäuren.

Als Normalsäuren verwendet man zweckmässig Lösungen von Schwefelsäure und Salzsäure, welche im Liter 1 Aequivalentgewicht dieser Säuren in Grammen, d. i. also 49 Gramm Schwefelsäure oder 36·5 Gramm Chlorwasserstoff enthalten. Die Bereitung dieser beiden Normalflüssigkeiten geschieht auf folgende Weise: Man wägt auf einer gewöhnlichen Tarawage in einem Literkolben 52 bis 55 Gramm reiner, destillirter, englischer Schwefelsäure ab, füllt Wasser bis zur Marke nach, schüttelt bis zur gleichförmigen Mischung um und entnimmt nach dem Erkalten der verdünnten Säure mit einer Pipette zwei Proben von genau je 10 Ccm., welche man in Bechergläser bringt, mit Wasser

verdünnt und bei Siedehitze mit Chlorbaryumlösung ausfällt. Der durch Decantation mit heissem Wasser sehr gut gewaschene Niederschlag wird auf einem Filter [1]) gesammelt, nach dem Trocknen, getrennt vom Filter, in einem gewogenen Platintiegel geglüht, worauf man das zusammengelegte Filter oben auf den geglühten Niederschlag legt und einäschert. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt, um etwa entstandenes Schwefelbaryum in schwefelsauren Baryt zurückzuverwandeln, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und die Schwefelsäure durch anfangs gelinde und dann successive gesteigerte Wärme verdampft; zuletzt wird der Tiegel zum Glühen gebracht und nach dem Erkalten gewogen. Aus den Resultaten beider Bestimmungen wird das arithmetische Mittel genommen, der Gehalt der Schwefelsäure berechnet und da dieselbe gewiss zu concentrirt ist, d. h. mehr als 49 Gramm im Liter enthält, in dem durch Rechnung sich ergebenden Verhältnisse (über die Ausführung der Rechnung siehe Seite 115) mit Wasser verdünnt. Um Normalsalzsäure zu erhalten, verdünnt man zunächst reine rauchende Salzsäure so lange mit destillirtem Wasser, bis sie bei der Prüfung mit dem Aräometer ein specifisches Gewicht von 1·1 besitzt [2]), wägt dann in einem Literkolben von derselben 200 Gramm ab, verdünnt mit Wasser auf 1 Liter und bestimmt in zwei Portionen zu 10 Ccm. von der verdünnten Säure gewichtsanalytisch durch Ausfällen mit Silberlösung das Chlor. Aus dem arithmetischen Mittel der beiden gewichtsanalytischen Resultate wird dann berechnet, in welchem Verhältnisse die Säure mit Wasser verdünnt werden muss, damit sie im Liter genau 36·5 Gramm Chlorwasserstoff enthalte.

Für die weitaus überwiegende Anzahl von alkalimetrischen Bestimmungen kann man mit Vortheil die Normalschwefelsäure anwenden, und nur für wenige Fälle, nämlich für die Bestimmung von alkalischen Erden und deren Carbonaten wird Normalsalzsäure erfordert.

Für besonders genaue Analysen werden häufig Zehntel-Normalsäuren verwendet.

Normal-Alkali.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Säuren werden verwendet: Normalkalilauge, welche 1 Grammen-Aequivalent, d. h. 56 Gramm Aetzkali im Liter enthält, oder Zehntelnormal-Kalilauge, Zehntelnormal-Barytlösung (mit 8·55 Gramm Barythydrat im Liter), endlich empirische Lösungen dieser beiden Basen, deren Gehalt

---

[1]) Dieses Filter muss entweder aus schwedischem Filtrirpapier angefertigt sein oder aus gewöhnlichem Filtrirpapier, das vorher mit verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen wurde, um die Aschenbestandtheile zu entfernen.

[2]) Salzsäure vom specifischem Gewicht 1·1 enthält 20 Procent Chlorwasserstoff.

vor dem Gebrauche ermittelt wird. — Es ist selbstverständlich, dass 1 Ccm. Normallauge genau 1 Ccm. Normalsäure neutralisirt.

Die Normalkalilauge, welche frei von kohlensaurem Kali sein muss, wird in folgender Weise dargestellt: Man löst 70 Gramm käufliches, mit Alkohol gereinigtes Aetzkali zu einem Liter Flüssigkeit in Wasser auf, erhitzt die Lösung in einem Kochkolben zum Sieden und setzt so lange heiss gesättigtes Barytwasser in kleinen Partien zu, bis nach dem Absetzen des entstandenen Niederschlages von kohlensaurem Baryt durch einen neuen Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht; man zieht nach dem vollständigen Absetzen des kohlensauren Baryt's die über demselben stehende Lauge mit einem Heber in eine reine Flasche ab und setzt nun, um den überschüssigen Baryt zu entfernen, so lange eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kalium zu, bis durch weiteren Zusatz nichts mehr gefällt wird, ein Ueberschuss von schwefelsaurem Kali schadet nicht.

Die nach dem Absetzen des schwefelsauren Baryt's klar abgeschiedene Flüssigkeit wird abgezogen, mit Normalschwefelsäure auf ihren Gehalt untersucht und dann im richtigen, durch Rechnung sich ergebenden Verhältnisse mit Wasser verdünnt. Wenn beispielsweise 8 Ccm. von dieser Lauge beim Titriren 10 Ccm. Normalschwefelsäure brauchen, so muss ich 800 Ccm. Lauge mit 200 Ccm. Wasser verdünnen, um 1 Liter Normallauge zu erhalten. Zehntelnormal-Kalilauge erhält man durch Verdünnen der Normallauge mit dem neunfachen Volumen Wasser.

Die Zehntelnormal-Barytlösung stellt man aus dem krystallisirten Barythydrat dar, welches die Zusammensetzung $Ba H_2 O_2 + 8 H_2 O$ und das Molekulargewicht 315 hat. Für 1 Liter Zehntelnormallösung würde $^1/_{10}$ Grammen-Aequivalent, d. i. also, da das Barythydrat eine zweisäurige Base ist, $^1/_{20}$ Grammenmolekulargewicht = 15·75 Gramm erforderlich sein. Man wägt 20 Gramme der Krystalle auf der Tarawage ab, löst in Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit, filtrirt bei möglichster Abhaltung der Luft, titrirt die filtrirte klare Lösung mit Normalsäure und verdünnt in dem erforderlichen Verhältnisse mit Wasser.

Ueber die Aufbewahrung der Kalilauge und des Barytwassers ist schon Seite 116 das Nöthige gesagt worden. Wenn das Barytwasser bei längerem Aufbewahren doch mit der Kohlensäure der Luft in Berührung kommt, so entsteht kohlensaurer Baryt, der sich unlöslich abscheidet. In Folge dessen wird der Titer der Flüssigkeit geringer, man muss deshalb solches Barytwasser, in dem sich ein Niederschlag zeigt, unmittelbar vor dem Gebrauche mit Normalsäure prüfen und den gefundenen Werth in Rechnung bringen. Es würden z. B. 50 Ccm. von solchem, etwas verdorbenen Barytwasser bei der Prüfung nur 4·5 Ccm. Normalsäure zur Neutralisation brauchen, dann entsprechen sie nur 4·5 Ccm. $^1/_{10}$ Normalbarytwasser und ich muss für jeden Ccm. des zersetzten Barytwassers nur $^{45}/_{50}$ Ccm., d. i. 0·9 Ccm. Zehntelnormal-Barytwasser rechnen.

Der Indicator für Alkali- und Acidimetrie.

Als Indicatoren für die Alkali- und Acidimetrie sind verschiedene Farbstoffe vorgeschlagen worden, von denen für uns der Lackmusfarbstoff, der Curcumafarbstoff und die Rosolsäure von Interesse sind. Die Lösung des Lackmusfarbstoffes, Lackmustinctur genannt, bereitet man durch Extrahiren von käuflichem Lackmus mit destillirtem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, Filtriren der dunkelblauen Flüssigkeit und Absättigen des in der Flüssigkeit enthaltenen Alkali's, indem man die filtrirte Tinctur in 2 Hälften theilt, zur einen Hälfte so lange verdünnte Schwefelsäure zutropft, bis sie eben zwiebelroth geworden und dann von der anderen Hälfte so viel beimischt, dass die Flüssigkeit violett erscheint. Diese violette Lackmustinctur ist ausserordentlich empfindlich, sie wird durch eine Spur Säure zwiebelroth und durch eine Spur Alkali blau gefärbt. Da die Lackmustinctur beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen in Folge eintretender Fäulniss reducirt und entfärbt, somit verdorben wird, so bewahrt man sie in offenen Flaschen auf, deren Hals zum Abhalten des Staubes nur mit einem lockeren Baumwollpfropf versehen ist.

Der Curcumafarbstoff kommt in Form von Curcumapapier zur Verwendung; um dieses zu erhalten, bereitet man eine weingeistige Tinctur aus der Curcumawurzel, filtrirt sie und taucht in dieselbe Streifen von ungeleimtem Papier, welche man an einem dunklen Orte trocknet und vor Licht geschützt in einem undurchsichtigen Gefässe, etwa in einer Blechbüchse aufbewahrt. Das gelbe Curcumapapier wird beim Betupfen mit der Lösung eines Alkali's sowie einer alkalischen Erde intensiv braun gefärbt.

Die Rosolsäure wird in Form einer weingeistigen Lösung angewendet, welche gelb ist, durch Alkalien und kohlensaure Alkalien, sowie durch Barytwasser intensiv roth gefärbt und durch freie Säuren wieder entfärbt wird.

Bestimmung der Basen.

Aetzkali, Aetznatron und Ammoniak werden mittelst Normalschwefelsäure bestimmt, desgleichen die Hydroxyde der alkalischen Erden, wenn sie im gelösten Zustande, wie z. B. als Kalkwasser, Barytwasser vorliegen; sind die letzteren in fester Form gegeben, so bestimmt man sie mittelst Normalsalzsäure.

Die Probesubstanzen werden in Fläschchen, welche mit gut schliessenden Glasstöpseln verschlossen sind [1]), abgewogen [2]),

---

[1]) Für festes Aetzkali und Aetznatron, sowie für Ammoniakflüssigkeit sind beim Abwägen deshalb sehr gut verschlossene Gefässe zu wählen, weil die beiden ersten begierig Wasser anziehen, und aus der letzteren Ammoniakgas abdunstet, wodurch das Ergebniss der Wägung fehlerhaft würde.

[2]) Wenn man eine Lösung zu untersuchen hat, von der man wissen will, wie viel von der gelösten Substanz in einem bestimmten

in Wasser gelöst, die Lösung wird mit Lackmustinctur deutlich blau gefärbt und sodann aus der Bürette mit Normalschwefelsäure so lange versetzt, bis die blaue Farbe eben in Violett umschlägt. Der Stand der Säure in der Bürette wurde vor Beginn der Titration abgelesen und wird nach deren Beendigung wieder abgelesen; die Differenz beider Ablesungen ergibt die Anzahl der zur Neutralisation verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure, aus welcher die Menge des gesuchten Körpers berechnet wird.

Für die Berechnung, die sich sehr einfach gestaltet, hat man Folgendes in Betracht zu ziehen: 1 Liter Normalsäure sättigt 1 Grammen-Aequivalent jeder Base, 1 Ccm. somit den tausendsten Theil davon, d. h. ein Aequivalent jeder Base ausgedrückt in Milligrammen.

Es entspricht daher 1 Ccm. verbrauchter Normalsäure bei den Titrirungen der verschiedenen Basen folgenden Mengen derselben:

0·056 Gramm Aetzkali (Aequivalent: $KHO = 56$)
0·040 „ Aetznatron (Aequiv.: $NaOH = 40$)
0·0855 „ Barythydrat (Aequiv.: $\frac{1}{2} BaO_2H_2 = 85·5$)
0·0765 „ Baryumoxyd (Aequiv.: $\frac{1}{2} BaO = 76·5$)
0·037 „ Kalkhydrat (Aequiv.: $\frac{1}{2} CaH_2O_2 = 37$)
0·028 „ Calciumoxyd (Aequiv.: $\frac{1}{2} CaO = 28$)
0·017 „ Ammoniak (Aequiv.: $NH_3 = 17$).

Die Menge der in der abgewogenen oder abgemessenen Quantität der Probesubstanz enthaltenen Base: Kalihydrat, Ammoniak etc. ergibt sich daher einfach durch Multiplication der beim Titriren verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern mit den soeben angeführten Zahlen. Hat man Zehntelnormalsäure oder eine empirische Säure von bekanntem Gehalte verwendet, so sind selbstverständlich zunächst die verbrauchten Cubikcentimeter derselben auf solche von Normalsäure umzurechnen. Beispiele: 0·5 Gramm von einem käuflichen Aetzkali verbrauchen beim Titriren 8 Ccm. Normalschwefelsäure; dieselben enthalten somit $0·056 \times 8 = 0·448$ Gramm reines Aetzkali, d. i. 89·6 Procent.[1]) — 10 Ccm. einer Laugenessenz, welche eine Lösung von Aetznatron repräsentirt, wurden mit einer empirischen Schwefelsäure titrirt, von welcher 1 Ccm. = 0·98 Ccm. Normalsäure war und es wurden zur Neutralisation 25·5 Ccm. von der empirischen Säure verbraucht. Diese letzteren entsprechen $25·5 \times 0·98 = 25$ Ccm. Normalsäure und diese wieder $25 \times 0·04$, d. i. 1 Gramm Aetznatron; es enthalten somit 10 Ccm. der Laugenessenz 1 Gramm, und 100 Ccm. 10 Gramm Aetznatron.

Volumen enthalten ist, so wird dieselbe für die Analyse abgemessen. Man kann übrigens auch die Wägung der Flüssigkeiten dadurch umgehen, dass man deren specifisches Gewicht mit einem genauen Aräometer bestimmt und aus demselben das absolute Gewicht einer mittelst der Pipette oder Bürette abgemessenen Menge berechnet.

[1]) 0·5 : 0·448 = 100 : x; x = 89·6 Procent.

Bestimmung der Carbonate.

Die kohlensauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden werden leicht durch Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt; die Kohlensäure entweicht und es entstehen die entsprechenden schwefelsauren Salze, resp. Chloride, wie die folgenden Gleichungen darthun:

$$Na_2CO_3 + SO_4H_2 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Diesen Processen zufolge, welche sich, wie die beiden Gleichungen ausdrücken, nach bestimmten Gewichtsverhältnissen der dabei betheiligten Verbindungen vollziehen, sind wir im Stande, auch die kohlensauren Salze der Alkalien und der alkalischen Erden auf maassanalytischem Wege zu bestimmen.

Ohne genaue Kenntniss der thatsächlichen Verhältnisse könnte man glauben, diese Bestimmungen liessen sich einfach so ausführen, dass man die gewogene Menge der Probe im Wasser löst oder suspendirt, Lackmustinctur zusetzt und nun bis zum Eintritt der Violettfärbung Normalsäure hinzufügt. Das geht nun nicht an, weil die frei werdende Kohlensäure störend einwirkt. Wenn man nämlich zur Lösung eines kohlensauren Alkali's, z. B. des kohlensauren Natrons, Schwefelsäure in kleinen Portionen zusetzt, so wird die erste Partie der ausgetriebenen Kohlensäure von dem noch unzersetzten kohlensauren Natron gebunden, indem doppelt kohlensaures Natron oder saures kohlensaures Natron von der Zusammensetzung: $NaHCO_3$ entsteht. Sowie nun weiter Schwefelsäure zugesetzt wird, erfolgt die Zerlegung dieses sauren kohlensauren Natrons, es entwickelt sich freie Kohlensäure und diese färbt die Lackmustinctur violett, man beobachtet daher schon den Beginn der sauren Reaction, wenn erst ungefähr die Hälfte der Neutralisation beendet ist.

Dieser störende Einfluss der Kohlensäure wird in folgender Weise ganz beseitigt: Die abgewogene Menge des kohlensauren Salzes oder die abgemessene Menge der Lösung eines solchen wird in Wasser gelöst (bei den unlöslichen kohlensauren alkalischen Erden im Wasser suspendirt) und nach Zusatz von Lackmustinctur so lange Normalsäure[1]) aus der Bürette zugesetzt, bis die Flüssigkeit eine hell zwiebelrothe Farbe angenommen hat, bis also ein Ueberschuss der Normalsäure in der Flüssigkeit vorhanden ist. Man hat nunmehr das Carbonat vollständig zersetzt, in der Flüssigkeit befindet sich das entsprechende schwefelsaure Salz oder Chlorid, ein Theil der abgeschiedenen Kohlensäure absorbirt und endlich der Ueberschuss der Normalsäure. Man erhitzt nunmehr die Flüssigkeit zum Kochen, unterhält das Kochen 5 bis 10 Minuten lang, um die Kohlensäure vollständig auszutreiben, lässt erkalten und setzt nun so viel Normalkalilauge aus

---

[1]) Für kohlensaure Alkalien kommt Normalschwefelsäure, für die Carbonate der alkalischen Erden Normalsalzsäure zur Verwendung.

der Bürette hinzu, dass die rothe Flüssigkeit violette Farbe annimmt, also die überschüssig zugesetzte Normalsäure neutralisirt ist. Da 1 Ccm. Normallauge 1 Ccm. Normalsäure neutralisirt, so gibt mir die Anzahl der verbrauchten Ccm. Lauge die Anzahl der im Ueberschusse zugesetzten Cubikcentimeter Säure an und wenn ich diese von der Gesammtzahl der dem Carbonate zugesetzten Cubikcentimeter Säure abziehe, so erfahre ich, wie viel Cubikcentimeter Normalsäure zur Zerlegung des Carbonates und zur Ueberführung desselben in ein neutrales schwefelsaures Salz oder Chlorid verbraucht wurden; aus der letzteren Zahl aber kann ich die Menge des Carbonates berechnen, da ich weiss, dass 1 Liter Normalsäure 1 Grammen-Aequivalent von den Carbonaten des Kalium, Natrium, Baryum, Calcium zersetzt und dass somit 1 Ccm. Normalsäure entspricht:

0·053 Gramm kohlens. Natron (Aequiv.: $^1/_2\ Na_2CO_3 = 53$)
0·069 „ kohlens. Kali (Aequiv.: $^1/_2\ K_2CO_3 = 69$)
0·050 „ kohlens. Kalk (Aequiv.: $^1/_2\ CaCO_3 = 50$)
0·0985 „ kohlens. Baryt (Aequiv.: $^1/_2\ BaCO_3 = 98·5$).

Beispiele: 1 Gramm Pottasche wurde in Wasser gelöst, Lackmustinctur zugesetzt und dann mit 10 Ccm. Normalschwefelsäure übersättigt, so dass zwiebelrothe Färbung eintrat. Nunmehr wurde die Flüssigkeit 5 Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten mit Normallauge neutralisirt, wozu 2·75 Ccm. erforderlich waren; da diese 2·75 Ccm. Normallauge ebensoviel Normalsäure entsprechen, so wurden zur Neutralisation der Pottasche 10—2·75, d. i. 7·25 Ccm. Normalsäure verbraucht, welche 7·25 × 0·069 = 0·5 Gramm koklensaurem Kali entsprechen; demzufolge enthält unsere Pottasche 50 Procent kohlensaures Kali (1 : 0·5 = 100 : x: x = 50). 1 Gramm von einem fein gepulverten Kalkstein wurde im Wasser suspendirt, Lackmustinctur zugesetzt und nun so lange Normalsäure aus der Bürette zugetropft, bis keine Kohlensäureentwicklung stattfand und die Flüssigkeit hell zwiebelroth wurde. Es waren im Ganzen 25 Ccm. Normalsalzsäure zugesetzt worden. Nachdem zum Vertreiben der Kohlensäure 10 Minuten lang gekocht worden war, liess man die Flüssigkeit erkalten und titrirte den Ueberschuss der Säure mit Normalkalilauge zurück; es wurden bis zum Eintritt der neutralen Reaction 6 Ccm. Normalkalilauge verbraucht. Da diese ebensoviel Normalsäure entsprechen, so waren 6 Ccm. Normalsäure im Ueberschusse zugesetzt und zur Neutralisation des Carbonates 25 — 6 = 19 Ccm. verwendet worden, diese entsprechen aber 19 × 0·05 Gramm = 0·95 Gramm kohlensaurem Kalk. 1 Grm. von unserem Kalkstein enthält somit 0·95 Grm. kohlensauren Kalk, d. i. 95 Proc. (1 : 0·95 = 100 : x; x = 95).

Bestimmung von Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien in derselben Flüssigkeit.

Die Aufgabe, ätzende Alkalien und Alkalicarbonate, welche mit einander gemengt oder gelöst sind, zu bestimmen, wird sehr

oft gestellt, sie liegt eigentlich jedesmal vor, wenn man ein hieher gehöriges Handelsproduct, also Aetzkali, Aetznatron, Kalilauge oder Natronlauge zu untersuchen hat, denn diese Präparate enthalten stets eine grössere oder geringere Menge von kohlensaurem Salz, weil ja die ätzenden Alkalien eine so grosse Anziehung zur Kohlensäure besitzen und diese letztere beim Manipuliren an der Luft reichlich geboten ist.

Man verfährt bei solchen Untersuchungen am besten so: Liegt ein festes Präparat vor, so wägt man eine geeignete Menge davon ab und löst in einem Messkolben zu einem bestimmten Volumen; liegt eine concentrirte Lauge vor, so misst man mit einer Pipette eine passende Anzahl von Cubikcentimetern ab und verdünnt gleichfalls in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen. Von diesen Flüssigkeiten misst man weiters 2 gleiche Portionen ab. Die erste Portion wird mit Lackmustinctur gefärbt, mit Normalsäure übersättigt, dann zum Vertreiben der freigemachten Kohlensäure andauernd gekocht und nach dem Erkalten mit Normallauge neutralisirt, um den Ueberschuss der Normalsäure zu bestimmen. Durch diesen Vorgang erfahre ich jene Menge von Normalsäure, welche zum Neutralisiren des ätzenden Alkali's und des kohlensauren Alkali's zusammen erfordert wird. Die zweite Portion wird kochend heiss gemacht und mit einer genügenden Menge von Chlorbaryum versetzt, um alles kohlensaure Salz zu zersetzen und eine demselben äquivalente Menge von kohlensaurem Baryt abzuscheiden. [1]) Wenn Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr erzeugt, wird rasch bei bedecktem Filter (um die Kohlensäure der Luft abzuhalten) filtrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser gut gewaschen, dann ohne Verlust in ein Becherglas gespült und nun nach den für die Carbonate geltenden Regeln mit Normalsalzsäure und Normallauge titrirt. Bei dieser Operation erfahre ich die Menge der Normalsäure, welche zur Neutralisation des in der Probe enthaltenen Carbonates nöthig ist. Ziehe ich diese Menge von der für die erste Portion verbrauchten ab, so ergibt die Differenz jene Säuremenge, welche zur Neutralisation des vorhandenen ätzenden Alkali's erfordert wurde. — Beispiel: Es ist eine Laugenessenz auf ihren Gehalt an Aetznatron zu untersuchen. [2]) 10 Ccm. derselben, mit Lackmustinctur und 30 Ccm. Normalschwefelsäure versetzt, gekocht, brauchen

---

[1]) Aetzkali oder Aetznatron scheiden aus Chlorbaryum die äquivalente Menge Aetzbaryt ab, der in der Flüssigkeit gelöst bleibt, kohlensaures Kali oder Natron scheiden aber die äquivalente Menge von unlöslichem kohlensauren Baryt ab nach der Gleichung: $BaCl_2 + K_2CO_3 = BaCO_3 + 2KCl$; — $BaCO_3$ ist K_2CO_3 äquivalent.

[2]) Diese Frage wird in Anbetracht der vielen Unglücksfälle, welche mit Laugenessenz geschehen und besonders Kinder betreffen, vom Gerichte gar nicht so selten gestellt.

nach dem Erkalten 5 Ccm. Normallauge zur Neutralisation. Demnach sind 25 Ccm. Normalschwefelsäure erforderlich, um 10 Ccm. der Laugenessenz zu neutralisiren. — Der aus 10 Ccm. der Laugenessenz mittelst Chlorbaryum gefällte, gut gewaschene Niederschlag wurde in 10 Ccm. Normalsalzsäure gelöst, die verdünnte Lösung gekocht und nach dem Abkühlen mit Normallauge neutralisirt, wozu 5 Ccm. erforderlich waren; woraus folgt, dass zur Neutralisation des kohlensauren Baryt's, resp. des in 10 Ccm. der Laugenessenz enthaltenen kohlensauren Natrons 5 Ccm. Normalsäure erfordert werden; es entfallen somit auf das in 10 Ccm. Laugenessenz enthaltene Aetznatron 20 Ccm. Normalsäure und diese entsprechen $20 \times 0{\cdot}04 = 0{\cdot}8$ Gramm Aetznatron, d. i. 80 Gramm für einen Liter.

Bestimmung des Ammoniaks in seinen Salzen.

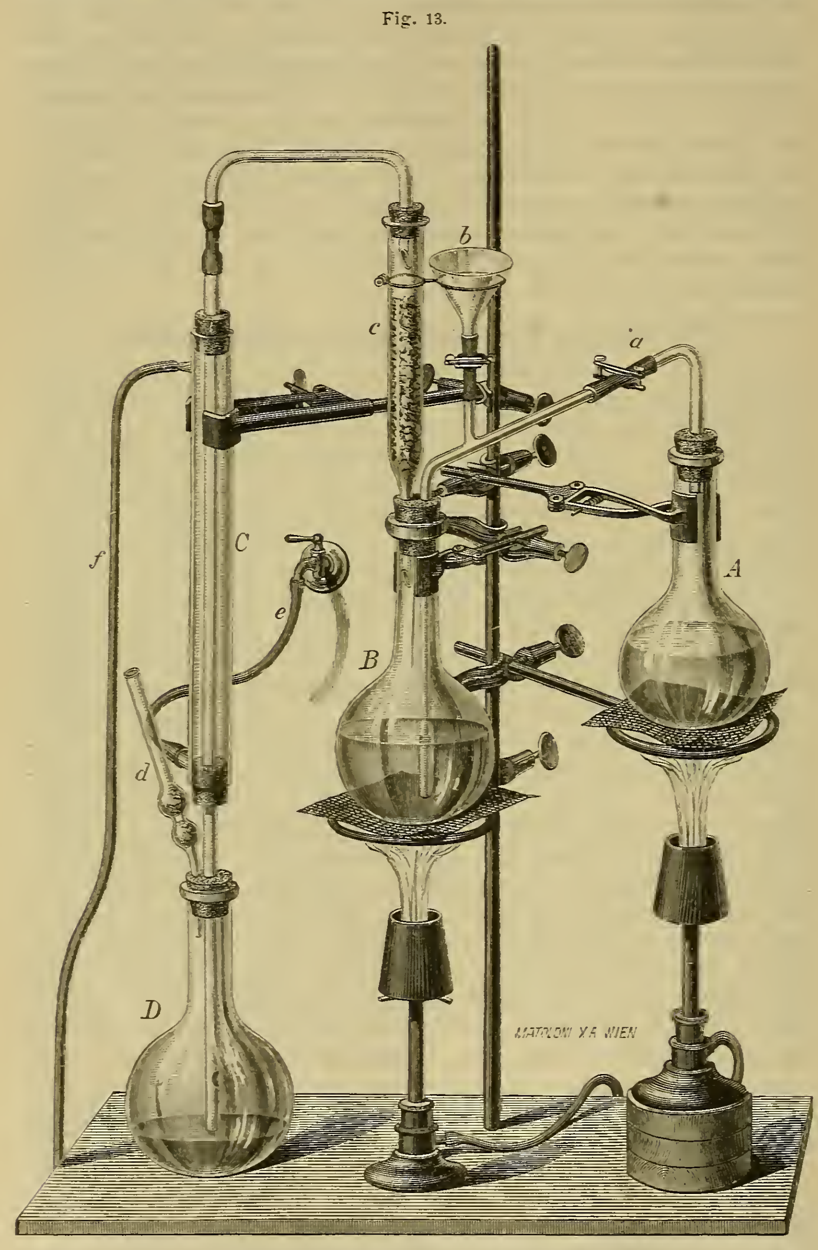
Freies Ammoniak lässt sich, wie schon angeführt wurde, durch Titriren mit Normalsäure bestimmen. Da die Salze des Ammoniaks durch Einwirkung von ätzenden Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt werden [1]) und das Ammoniak flüchtig ist, so kann man auch das an Säuren gebundene, in Form eines Salzes vorhandene Ammoniak auf alkalimetrischem Wege quantitativ bestimmen. Man braucht die Lösung des betreffenden Ammoniaksalzes nur mit Kalilauge zu kochen, das entweichende Ammoniak ohne Verlust aufzufangen und mit Normalsäure zu titriren. Um nach diesem Principe das gebundene Ammoniak quantitativ genau zu bestimmen, bedient man sich zweckmässig des in Fig. 13 abgebildeten Apparates, der zwar etwas complicirt aussieht, aber compendiös ist und die Ammoniakbestimmung zu einer sehr leicht und genau ausführbaren Operation macht. Die wesentlichsten Theile des Apparates sind folgende: *A*, *B*, *D*, drei Kochflaschen von je circa $^1/_2$ Liter Fassungsraum, welche mittelst durchbohrter Kautschukstöpsel und geeignet gebogener Glasröhren dicht miteinander verbunden sind; *C* ist ein Liebig'scher Kühlapparat, der durch das Zuflussrohr *e* mit kaltem Wasser gespeist wird und das erwärmte Wasser durch den Kautschukschlauch *f* abgibt. Das die Kochflaschen *A* und *B* verbindende Rohr besteht aus zwei Theilen, welche bei *a* durch ein Stück Kautschukrohr verbunden sind, welches durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann. Der im Kolben *B* befestigte Theil der Verbindungsröhre trägt ein nach

[1]) Die Zerlegung der Ammoniaksalze durch ätzende Alkalien erfolgt unter Bildung von Wasser, freiem Ammoniak und dem Alkalisalz jener Säure, welche mit dem Ammoniak verbunden war, so werden Chlorammonium und schwefelsaures Ammon im Sinne der folgenden Gleichungen zerlegt:

$$NH_4Cl + KHO = NH_3 + H_2O + KCl.$$
$$(NH_4)_2SO_4 + 2KHO = 2NH_3 + 2H_2O + K_2SO_4.$$

aufwärts reichendes Stück Glasrohr, an dem mittelst eines Kautschukrohres der Trichter *b* befestigt ist, auch dieses Kautschuk-

Fig. 13.



rohr ist durch einen Quetschhahn zu verschliessen. In der einen Bohrung des Stöpsels von *B* steckt ein mit Glasperlen oder

Glasscherben gefülltes weites Rohr, das mit dem Kühlrohre des Kühlapparates in Verbindung steht. Die Kochflasche *D* enthält in der einen Bohrung ihres Stöpsels noch eine Kugelröhre, welche mit Glasscherben gefüllt ist. Die einzelnen Theile des Apparates sind, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, mittelst Klemmen befestigt, welche sich an einer in ein kleines Brett vertical eingeschraubten Eisenstange befinden: dadurch wird der Apparat compendiös und leicht transportabel.

In dem Kolben *B* wird die Zersetzung des Ammoniaksalzes durch Kalilauge vorgenommen, das frei gewordene Ammoniak wird durch einen Dampfstrahl, der durch Erhitzen von Wasser in *A* erzeugt wird, nach *D* geschafft, wo es, in dem durch den Kühlapparat *C* condensirten Wasser gelöst, anlangt und von Normalsäure aufgenommen wird. Die ganze Operation der Ammoniakbestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: Der Kolben *A* wird zu $^2/_3$ mit destillirtem Wasser gefüllt, in den Kolben *B* bringt man so viel verdünnte Kalilauge, dass das von *A* kommende Verbindungsrohr eintaucht und dass jedenfalls, nach Zusatz der das Ammoniaksalz enthaltenden Flüssigkeit noch ein Ueberschuss derselben vorhanden ist. [1]) Nachdem die einzelnen Theile des Apparates dicht miteinander verbunden sind, wird *A* durch eine grosse, *B* durch eine kleine Flamme erwärmt, während der Quetschhahn bei *a* und jener unter dem Trichter *b*, geöffnet sind. Sobald das Wasser in *A* heftig kocht, entweicht durch *b* ein kräftiger Dampfstrahl, den man ungefähr 10 Minuten anhalten lässt, um alles dem Apparate etwa anhaftende Ammoniak zu entfernen: sodann schliesst man den Quetschhahn unter *b* und lässt den Dampfstrahl durch die Kalilauge gehen: derselbe nimmt seinen Weg durch das Rohr *c*, (welches mit Glasscherben gefüllt ist, die den Zweck haben, mitgerissene Tröpfchen von Lauge zurückzuhalten), gelangt in das Kühlrohr des Kühlers *C* und endlich als tropfbar flüssiges Wasser in den Kolben *D*. Wenn die Lauge auf diese Weise 10 bis 15 Minuten lang ausgekocht ist, so kann man sicher sein, dass die in ihr vorhandenen Spuren von Ammoniak ausgetrieben und dass nun auch das Rohr *c* und das Kühlrohr genügend gereinigt sind. Nach dieser Procedur,

---

[1]) Wenn man eine neutrale Lösung eines Ammoniaksalzes zu untersuchen hat, so reichen selbstverständlich wenige Cubikcentimeter Kalilauge aus: enthält aber die Flüssigkeit grössere Mengen freier Säure, wie dies bei der Ammonbestimmung in Trinkwässern oder bei der Bestimmung der Salpetersäure in Form von Ammoniak nach v. Dumreicher's Methode (siehe Seite 131) der Fall ist, so ist eine bedeutendere Menge von Kalilauge erforderlich, weil diese erstens die freie Säure neutralisiren und zweitens das Ammonsalz zersetzen muss. Der Inhalt des Kolbens *B* muss nach Beendigung der Operation alkalisch reagiren, zum Beweise, dass wirklich genug Kalilauge verwendet wurde.

welche lediglich den Zweck hat, alle dem Apparate innen anhaftenden und eine Fehlerquelle bildenden Ammoniakspuren zu entfernen, wird die Lampe unter *B* entfernt, der Stöpsel aus dem Halse von *A* entfernt, so dass der Wasserdampf frei in die Luft entweichen kann, der Quetschhahn bei *a* geschlossen und der Kolben *D* vom Kühlapparate weggenommen, worauf man denselben, sowie das Rohr *d* wiederholt mit destillirtem Wasser ausspült. Ist dies geschehen, so wird der Kolben *D* wieder an dem Kühler befestigt und durch das mit Glasscherben zum Theil gefüllte Kugelrohr *d* eine mittelst Pipette genau abgemessene Menge von Normalschwefelsäure in den Kolben einfliessen gelassen.[1]) Sodann öffnet man den Quetschhahn unter dem Trichter *b*, giesst die das Ammoniaksalz enthaltende Lösung durch den Trichter *b* in den Kolben *B*, spült mit Wasser nach, schliesst den Quetschhahn unter dem Trichter, öffnet dagegen den Quetschhahn bei *A* und befestigt den Kork im Halse des Kolbens *A* wieder, so dass der Dampf aus *A* nach *B* gelangen kann, es wird dann auch wieder die Lampe unter *B* gebracht, worauf bald die Destillation beginnt; das Ammoniak gelangt, mit Wasserdampf gemischt in den Kühler *C* und schliesslich in den Kolben *D*, wo es von der Normalsäure aufgenommen wird. Bei energischem Kochen ist in einer halben, längstens in $^3/_4$ Stunden alles Ammoniak aus dem Kolben *B* ausgetrieben, und es kann nach dieser Zeit die Operation unterbrochen werden. Man nimmt jetzt den Kolben *D* vom Kühler weg, spült das Kühlrohr von *C* gut ab, wäscht ferner das Rohr *d* einigemale gut mit destillirtem Wasser durch und titrirt nun nach Zusatz von Lackmustinctur mit Normallauge oder mit Barytwasser bis zur neutralen Reaction. Die Anzahl der Cubikcentimeter Normallauge oder der auf Normallösung umgerechneten Cubikcentimeter Barytwasser zieht man von der Anzahl der in den Kolben *D* gebrachten Cubikcentimeter Normalsäure ab und berechnet die Differenz auf Ammoniak (1 Ccm. Normalsäure entspricht, wie schon oben angegeben wurde, 0·017 Gramm Ammoniak). Beispiel: 2 Liter Brunnenwasser wurden mit Säure eingedampft und die erhaltene concentrirte Flüssigkeit in dem beschriebenen Apparate auf Ammoniak untersucht. In den Kolben *D* wurden 10 Ccm. Normalschwefelsäure gebracht, nach Beendigung der Operation wurden zum Neutralisiren verbraucht 4·7 Ccm.

---

[1]) Die Menge der Normalsäure muss so gross genommen werden, dass nach der Neutralisation des überdestillirten Ammoniaks gewiss ein Ueberschuss vorhanden ist. 20 Ccm. Normalsäure werden in allen gewöhnlichen Fällen vollkommen ausreichend sein. Das Einfüllen der Säure in den Kolben *D* geschieht deshalb durch das Rohr *d*, weil man die im Rohr *d* befindlichen Glasscherben mit der Säure benetzen will, damit diese bei stürmischer Destillation das etwa bis in das Rohr *d* gelangende Ammoniak noch absorbiren und so vor einem Verlust desselben schützen könne.

eines Barytwassers, von dem 1 Ccm. entsprach 0·19 Ccm. Normalbarytwasser. Diese 47 Ccm. entsprechen 47 × 0·19 = 8·93 Ccm. Normalbarytwasser und vermögen demnach 8·93 Ccm. Normalsäure zu sättigen. Da 10 Ccm. Normalsäure angewendet wurden, so sind 10—8·93 = 1·07 Ccm. Normalsäure für das in den 2 Litern Wasser enthaltene Ammoniak verbraucht worden: dieses ist aber = 1·07 × 0·017 oder 0·01819 Gramm. Mithin enthält 1 Liter des untersuchten Wassers 0·00909 Gramm Ammoniak.

Der Umstand, dass bei Anwendung des beschriebenen Apparates das Ammoniak durch einen Dampfstrom ausgetrieben wird, complicirt zwar den Apparat, ist aber für die Operation von unschätzbarem Nutzen, weil die Flüssigkeit ruhig kocht und das beim Kochen alkalischer Flüssigkeiten in Glasgefässen sonst regelmässig stattfindende lästige Stossen vermieden wird und weil erfahrungsgemäss das Ammoniak aus einer kochenden Flüssigkeit beim Durchleiten eines Dampfstromes viel rascher vollständig ausgetrieben wird, als wenn man die Flüssigkeit einfach kocht.

Bestimmung der Salpetersäure in ihren Salzen.

Freie Salpetersäure kann, wenn keine andere Säure neben ihr vorhanden ist, gleich anderen Säuren mit Normallauge bestimmt werden, wie wir bald sehen werden. Ist aber die Salpetersäure mit anderen Säuren gemengt oder, an Metall gebunden, als Salz gegeben, so muss ein anderer Weg zu ihrer Bestimmung eingeschlagen werden. Die Salpetersäure wird dann in passender Weise durch ein Reductionsmittel in Ammoniak übergeführt und dieses quantitativ bestimmt. Da aus einem Molekulargewicht Salpetersäure bei dieser Reduction genau ein Molekulargewicht Ammoniak entsteht, so kann aus der gefundenen Ammoniakmenge die Quantität der reducirten Salpetersäure berechnet werden.

Das beste Reductionsmittel für diesen Zweck ist das Zinnchlorür. Schon E. Pugh hat das Zinnchlorür zur Bestimmung der Salpetersäure angewendet, aber erst O. v. Dumreicher[1]) hat unter Anwendung dieses Reductionsmittels eine leicht ausführbare Methode der Salpetersäurebestimmung ausgearbeitet.

Die Reduction der Salpetersäure durch Zinnchlorür erfolgt in einer Flüssigkeit, welche freie Salzsäure enthält, nach folgender Gleichung:

$$HNO_3 + 4\,SnCl_2 + 9\,ClH = NH_4Cl + 4\,SnCl_4 + 3\,H_2O.$$

Ist die Salpetersäure nicht frei, sondern, an ein Metall gebunden, als Salz vorhanden, so erfolgt zunächst Zerlegung des Salzes durch die Salzsäure und dann Reduction der freigemachten Salpetersäure. Die folgende Gleichung fasst diese beiden Processe für das salpetersaure Kalium zusammen:

$$KNO_3 + 4\,SnCl_2 + 10\,HCl = KCl + NH_4Cl + 4\,SnCl_4 + 3\,H_2O.$$

---

[1]) Siehe Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. 2 Abth. 82 Bd. Seite 583.

Auf ein Molekulargewicht Salpetersäure, resp. salpetersaures Kalium, werden demnach zur Reduction vier Atomgewichte Zinn in der Form des Chlorürs und 9, resp. 10 Molekulargewichte Chlorwasserstoff erfordert. Wegen der leichten Oxydirbarkeit des Zinnchlorürs wird man selbstverständlich von vornherein daran denken müssen, einen Ueberschuss desselben anzuwenden; in der That hat die Erfahrung gelehrt, dass die Reduction der Salpetersäure nur bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Zinnchlorür leicht und vollständig vor sich geht.

Die Ausführung der Methode ist folgende: Auf je 1 Gramm Salpetersäure wird eine frisch bereitete Lösung[1]) von 16 Gramm granulirtem Zinn in 60 Gramm 40procentiger Salzsäure angewendet. Die Lösung, welche die freie Salpetersäure oder das salpetersaure Salz enthält, wird mit der sauren Zinnchlorürlösung in einem Kochkolben gemischt und dann während einer Stunde in gelindem Sieden erhalten, sodann wird die Flüssigkeit in eine Porcellanschale gegossen, nachgespült und auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut verdampft, worauf man die Schale zweckmässig noch ½ Stunde auf dem Wasserbade verweilen lässt. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit zur Ammoniakbestimmung nach der auf Seite 127 beschriebenen Methode geeignet. Da 1 Molekulargewicht Salpetersäure ($HNO_3 = 63$) bei der Reduction 1 Molekulargewicht Ammoniak ($NH_3 = 17$) liefert, so hat man für jeden Cubikcentimeter Normalsäure, der bei der Ammoniakbestimmung verbraucht wurde und der bekanntlich 0·017 Gramm Ammoniak anzeigt, 0·063 Gramm Salpetersäure in Rechnung zu bringen.

Enthält die zu untersuchende Substanz neben der Salpetersäure auch Ammoniak, so müsste das letztere vorerst entfernt werden, bevor man zur Salpetersäurebestimmung schreitet, u. zw. durch Abdampfen mit reiner Kalilauge.[2]) Die nach dem Abdampfen zurückbleibende Flüssigkeit kann dann sofort mit Zinnchlorür behandelt werden.

Bestimmung freier Säuren.

Die maassanalytische Bestimmung freier Säuren wird einfach in der Weise ausgeführt, dass die mit einer Pipette oder

---

[1]) Es ist nöthig, die Zinnlösung frisch zu bereiten oder vor Ammoniakdämpfen geschützt aufzubewahren, weil sie beim längeren Aufbewahren in Laboratoriumsräumen leicht Ammoniak anziehen und dadurch zu einem fehlerhaften Resultate führen könnte. Das Zinn wird vor dem Auflösen mit destillirtem Wasser gewaschen, die Salzsäure muss selbstverständlich frei von Ammoniak sein.

[2]) Es versteht sich von selbst, dass das neben der Salpetersäure anwesende Ammoniak nach der beschriebenen Methode quantitativ bestimmt werden kann. Die verdünnte Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren des Ammoniaks zurückbleibt, müsste vor der Behandlung mit Zinnchlorür durch Eindampfen concentrirt werden.

Bürette abgemessene, oder in einem mit Glasstöpsel dicht verschliessbaren Fläschchen abgewogene Probe in Wasser gelöst und mit Lackmustinctur deutlich roth gefärbt wird, worauf man aus der Bürette so lange Normalkalilauge oder Barytwasser zufliessen lässt, bis der zuletzt zugesetzte Tropfen die zwiebelrothe Farbe der Flüssigkeit in violett verwandelt. Aus der verbrauchten Menge der Lauge, resp. des Barytwassers ergibt sich durch ganz einfache Rechnung die Quantität der gesuchten Säure.

Es entspricht nämlich 1 Ccm. Normallauge oder Normalbarytwasser folgenden Säuremengen:

Salpetersäure	0·063	Gramm (Aequiv.: $HNO_3 = 63$)
Salzsäure	0·0365	Gramm (Aequiv.: $HCl = 36{\cdot}5$)
Essigsäure	0·060	Gramm (Aequiv.: $C_2H_4O_2 = 60$)
Schwefelsäure	0·049	Gramm (Aequiv.: $\frac{1}{2}\,SO_4H_2 = 49$)
Oxalsäure krystall.	0·063	Grm. (Aequiv.: $\frac{1}{2}[C_2O_4H_2 + 2H_2O] = 63$)
Weinsäure	0·075	Gramm (Aequiv.: $\frac{1}{2}\,C_4H_6O_6 = 75$).

Die Anzahl der beim Titriren der Säureprobe verbrauchten Cubikcentimeter Normallauge ist mit dem dieser Säure entsprechenden Werthe zu multipliciren, um die Säuremenge zu finden. Wir hätten z. B. für 1 Gramm käuflicher Weinsäure verbraucht 12 Ccm. Normalkalilauge; diese entsprechen 12 × 0·075, d. i. 0·9 Gramm Weinsäure; mithin enthält dieses käufliche Product in einem Gramm nur 0·9 Gramm reiner Weinsäure, d. i. 90 Procent.

Oxydations- und Reductionsanalyse.

Allgemeines.

Die in der Maassanalyse gebräuchlichen Methoden der Oxydations- und Reductionsanalyse beruhen darauf, dass viele Substanzen bei der Einwirkung gewisser Oxydationsmittel unter Aufnahme einer bestimmten Menge von Sauerstoff höher oxydirt werden, ferner, dass andere Substanzen durch geeignete Reductionsmittel eine bestimmte Menge Sauerstoff verlieren und in sauerstoffärmere Verbindungen übergehen. Wir kennen die chemischen Processe, nach denen sich diese Oxydationen und Reductionen vollziehen, genau und sind daher im Stande, aus der Menge des verbrauchten Oxydationsmittels, resp. Reductionsmittels (welche in Lösungen von bekanntem Gehalte angewendet werden), einen Schluss auf die Menge des oxydirten, resp. reducirten Körpers zu ziehen. So z. B. ist es bekannt, dass Eisenoxydul in saurer Lösung durch Uebermangansäure in Eisenoxyd verwandelt wird; 2 Molekulargewichte Eisenoxydul nehmen bei diesem Processe 1 Atomgewicht Sauerstoff auf, die Uebermangansäure verliert eine ganz bestimmte Menge Sauerstoff und geht in Manganoxydul über; 1 Molekulargewicht Uebermangansäure vermag daher

5 Molekulargewichte Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln. Wenn ich also eine Uebermangansäurelösung von bekanntem Gehalte besitze, so vermag ich mit derselben Eisenoxydulbestimmungen auszuführen: ich brauche nur zu ermitteln, wie viel von dieser Lösung erforderlich ist, um das Eisenoxydul des Untersuchungsobjectes in Eisenoxyd überzuführen.

Von den zahlreichen Methoden der Oxydations- und Reductionsanalyse sollen hier nur die wichtigsten besprochen werden, welche auf der Anwendung von übermangansaurem Kalium, Jod, unterschwefligsaurem Natrium und arseniger Säure beruhen.

Oxydationsanalyse.

Uebermangansaures Kalium als Oxydationsmittel.

Das übermangansaure Kalium (auch Chamaeleon minerale genannt) oxydirt in Lösungen, welche freie Schwefelsäure enthalten, viele unorganische und organische Körper nach bestimmten chemischen Gleichungen und geht dabei selbst in schwefelsaures Kalium und in schwefelsaures Manganoxydul über. Da die Lösungen des Manganoxydulsalzes farblos, jene des übermangansauren Kaliums aber intensiv roth sind, und da selbst eine sehr geringe Menge von dem übermangansauren Kalium eine grosse Quantität Wasser noch deutlich roth färbt, so dient dasselbe als Indicator. So lange nämlich in der zu untersuchenden Flüssigkeit noch unoxydirte Substanz vorhanden ist, wird das zugesetzte übermangansaure Kalium entfärbt, sobald aber der Oxydationsprocess beendet ist, wird der erste im Ueberschusse zugesetzte Tropfen der Chamäleonlösung die Flüssigkeit bleibend roth färben. Das Ende der Reaction bei den Oxydationsanalysen mit Chamäleon ist also eingetreten, wenn die zugesetzte Lösung nicht mehr entfärbt wird, sondern der ganzen Flüssigkeit eine blassrothe, bleibende Färbung verleiht.

Das übermangansaure Kalium zersetzt sich in wässeriger Lösung zwar langsam, aber doch stetig und deshalb pflegt man von demselben nicht Normallösungen nach dem titrimetrischen Systeme, sondern empirische Lösungen zu verwenden, die selbstverständlich jedesmal vor dem Gebrauche auf ihren Gehalt untersucht werden müssen. Eine Lösung, die ungefähr 3 Gramm übermangansaures Kalium im Liter enthält, ist für die meisten Analysen passend concentrirt: um dieselbe zu bereiten, bringt man drei Gramm gepulvertes übermangansaures Kalium in einen Literkolben, löst in der nöthigen Menge Wassers auf und verdünnt dann auf 1 Liter. Da regelmässig etwas Manganhyperoxyd als unlöslicher Rückstand bleibt, so filtrirt man entweder durch Asbest oder Glaswolle (ja nicht durch Filtrirpapier!), oder man lässt ruhig stehen und entfernt die klare Lösung mittelst eines Hebers vom Bodensatze. Die so bereitete Lösung wird in Glasstöpselflaschen im Dunkeln aufbewahrt.

Den Wirkungswerth der Chamäleonlösung, d. h. ihren Titer, kann man dadurch ermitteln, dass man untersucht, wie viel von der Lösung erfordert wird, um eine gewogene Menge einer oxydirbaren Substanz zu oxydiren. Als solche Prüfungssubstanzen für den Titer des Chamäleons sind vorgeschlagen worden: das metallische Eisen in Form von feinem Draht, das Eisenammoniumsulfat und die krystallisirte Oxalsäure: ich gebe der letzteren vor den beiden anderen den Vorzug. Die Titerbestimmung wird auf folgende Weise ausgeführt: Eine genau gewogene Menge chemisch reiner, klein krystallisirter Oxalsäure (die nicht viel mehr und auch nicht viel weniger als 0·2 Gramm betragen soll, weil sonst der Versuch im einen Falle wegen der grossen Menge der nöthigen Lösung unbequem, im andern Falle aber ungenau ausfällt) wird in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf man sofort aus der Bürette Chamäleonlösung zufliessen lässt, und zwar anfangs im Strahle, später tropfenweise, bis der letzte Tropfen bleibende Rothfärbung bewirkt. Dividirt man das Gewicht der angewendeten Oxalsäure durch die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung, so erhält man als Quotienten jene Oxalsäuremenge, welche durch 1 Ccm. der Chamäleonlösung oxydirt wird. Man kann den für Oxalsäure gefundenen Wirkungswerth oder Titer des Chamäleons auch für andere oxydirbare Stoffe, z. B. für Eisenoxydul, umrechnen. Die Oxalsäure wird von dem Chamäleon in schwefelsaurer Lösung nach folgender Gleichung oxydirt:

$$5\,(C_2\,O_4\,H_2 + 2\,H_2\,O)^{1)} + 2\,K\,Mn\,O_4 + 3\,S\,O_4\,H_2 =$$
$$= 10\,C\,O_2 + 18\,H_2\,O + K_2\,S\,O_4 + 2\,Mn\,S\,O_4.$$

Das Eisenoxydul geht in Eisenoxyd (resp. Eisenoxydulsulfat in Eisenoxydsulfat) nach folgender Gleichung über:

$$10\,Fe\,S\,O_4 + 2\,K\,Mn\,O_4 + 8\,H_2\,S\,O_4 =$$
$$= 5\,[Fe_2\,(S\,O_4)_3] + K_2\,S\,O_4 + 2\,Mn\,S\,O_4 + 8\,H_2\,O.$$

Aus diesen beiden Gleichungen ersieht man, dass dieselbe Menge Chamäleon zur Oxydation von 5 Molekulargewichten krystallisirter Oxalsäure (d. i. $5 \times 126 = 630$) erfordert wird, welche auch zur Oxydation von 10 Molekulargewichten Eisenoxydul (d. i. $10 \times 72 = 720$) ausreicht: es sind demnach 630 Gewichtstheile krystallisirte Oxalsäure in Bezug auf die Chamäleonwirkung 720 Gewichtstheilen Eisenoxydul, oder da diese 10 Atomgewichten Eisen, d. i. $10 \times 56 = 560$ Gewichtstheilen entsprechen, auch 560 Gewichtstheilen Eisen äquivalent. Wenn ich daher z. B. bei der Titerbestimmung des Chamäleons finde, dass 1 Ccm. desselben 0·005 Gramm krystallisirter Oxalsäure entspricht, so finde ich den Titer für Eisenoxydul und Eisen durch die Auflösung der folgenden zwei Proportionen:

$$0{\cdot}005 : x = 630 : 720;\ x = 0{\cdot}0057 \text{ Eisenoxydul}$$
$$0{\cdot}005 : x = 630 : 560;\ x = 0{\cdot}0044 \text{ Eisen}.$$

---

[1]) Die Oxalsäure krystallisirt, wie diese Formel ausdrückt, mit 2 Molekülen Krystallwasser.

1 Ccm. unserer Chamäleonlösung entpricht demnach 0·005 Gramm Oxalsäure, 0·0057 Gramm Eisenoxydul, 0·0044 Gramm Eisen.

Bestimmung des Eisens.

Aus der oben angeführten Gleichung, nach welcher das Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt wird, ist ersichtlich, dass die maassanalytische Bestimmung des Eisens mittelst Chamäleon dessen Anwesenheit in der Form eines Eisenoxydsalzes, u. zw. am besten in der des schwefelsauren Eisenoxyduls und die Gegenwart von freier Schwefelsäure voraussetzt. Die saure Eisenlösung [1]) wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Chamäleon so lange versetzt, bis die Flüssigkeit bleibend eine blassrothe Farbe annimmt. Die an der Bürette abgelesene Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon multiplieirt mit dem auf Eisen oder Eisenoxydul bezüglichen Titer ergibt die Menge des in der Probesubstanz enthaltenen Eisens, resp. Eisenoxyduls.

Wenn das Eisen in der Oxydform vorhanden ist, so muss der Titrirung die Reduction zu Oxydul vorausgehen. Diese geschieht am besten dadurch, dass man in die mit Schwefelsäure angesäuerte, gelinde erwärmte Lösung, welche sich in einem Glaskolben befindet, einige sehr schmale Streifen von dünnem Zinkblech einträgt. Der nascirende Wasserstoff reducirt das Eisen zu Oxydul; sobald das Zink gelöst ist, entnimmt man der Flüssigkeit mit einem dünnen Glasstab einen Tropfen und bringt ihn auf ein knapp neben den Kolbenhals gehaltenes Filtrirpapier, das mit concentrirter Schwefelcyankaliumlösung benetzt ist. Ist die Reduction beendet, so bleibt das Papier farblos oder wird höchstens fleischfarben; im entgegengesetzten Falle aber wird es roth und dann muss neuerdings Zink eingetragen und geprüft werden, bis Schwefelcyankalium nicht mehr die Eisenoxydreaction anzeigt. Die Titrirung kann dann sofort erfolgen, vorausgesetzt, dass schon alles Zink gelöst ist.

Bestimmung der Oxalsäure.

Die Oxydation der Oxalsäure durch Chamäleon geht in einer Lösung, welche freie Schwefelsäure enthält, in der Wärme rasch, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen sehr langsam vor sich. Soll Oxalsäure bestimmt werden, so wird dieselbe in heissem Wasser gelöst, dann verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und nun aus der Bürette Chamäleon bis zur bleibenden Rothfärbung der Flüssigkeit zugesetzt. Die Menge der Oxalsäure wird einfach durch Rechnung gefunden, indem man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter des Chamäleons mit dem auf Oxalsäure bezüglichen Titer des Chamäleons multiplicirt.

---

[1]) Erhebliche Mengen von freier Salzsäure darf die Flüssigkeit nicht enthalten, weil sonst die Bestimmungen ganz falsch werden.

Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.

Das Wasserstoffsuperoxyd kann in einer freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung mittelst Chamäleon maassanalytisch bestimmt werden, indem es in Wasser und Sauerstoff gespalten wird, während gleichzeitig die Uebermangansäure zu Manganoxydul reducirt wird, wie das die folgende Gleichung ausdrückt:

$$5\,H_2O_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,SO_4H_2 =$$
$$= 10\,O + 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4.$$

Das Chamäleon gibt also an jedes Molekulargewicht Wasserstoffsuperoxyd 1 Atomgewicht Sauerstoff ab, und es ist demnach 1 Molekulargewicht Wasserstoffsuperoxyd (34) einem Molekulargewicht Oxalsäure (126) hinsichtlich der Wirkung auf Chamäleon äquivalent. Ist der Chamäleontiter mit Oxalsäure bestimmt, so wird er für Wasserstoffsuperoxyd in der Weise umgerechnet, dass man ihn mit 34 multiplicirt und das Product durch 126 dividirt. Wenn also z. B. 1 Ccm. Chamäleon 0·005 Gramm Oxalsäure entspricht, so vermag es auch 0·00135 Gramm Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen.

Um das Wasserstoffsuperoxyd in einer Lösung zu bestimmen, wird die abgemessene oder abgewogene Probe mit Schwefelsäure stark angesäuert und dann mit Chamäleon versetzt. Es tritt anfangs sofort Entfärbung ein unter Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff; wenn die Flüssigkeit roth bleibt, ist die Zersetzung beendet. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter des Chamäleons mit dem auf Wasserstoffsuperoxyd bezüglichen Titer multiplicirt ergibt die Menge des Wasserstoffsuperoxydes.

Jod als Oxydationsmittel.

Die oxydirende Wirkung, welche das Jod auf viele in Lösung befindliche, oxydirbare Körper ausübt, ist eine indirecte: das Jod zerlegt nämlich das Wasser, verbindet sich mit dem Wasserstoff und macht Sauerstoff frei, welcher von dem oxydirbaren Körper aufgenommen wird. Je 1 Molekulargewicht Jod zerlegt 1 Molekulargewicht Wasser und macht aus demselben 1 Atomgewicht Sauerstoff für den Oxydationsprocess disponibel, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$J_2 + H_2O = 2\,HJ + O.$$

Durch die Aufnahme dieses Sauerstoffes aus dem Wasser wird der oxydirbare Körper, den man der Reaction unterzieht, höher oxydirt; z. B. schweflige Säure geht auf diese Weise in Schwefelsäure, arsenige Säure in Arsensäure über, wie aus den folgenden zwei Gleichungen ersichtlich ist:

$$SO_3H_2 + J_2 + H_2O = SO_4H_2 + 2\,JH.$$
$$AsO_3H_3 + J_2 + H_2O = AsO_4H_3 + 2\,JH.$$

Wir vermögen aus der Jodmenge, welche bei einem solchen Processe verbraucht wird, einen sicheren Schluss auf die Quantität des der Oxydation unterzogenen Körpers, also z. B. der schwefligen Säure oder der arsenigen Säure zu ziehen.

Da das Jod im Wasser sehr schwer löslich ist, so kann man eine einfach wässerige Lösung desselben nicht anwenden, dieselbe wäre auch im gesättigten Zustande viel zu verdünnt. Eine weingeistige Lösung ist wegen ihrer grossen Unbeständigkeit gleichfalls unbrauchbar. Man benützt allgemein die Eigenschaft des Jods, sich in einer wässerigen Auflösung von reinem Jodkalium leicht zu lösen, um die für die Maassanalyse nöthige Jodlösung herzustellen. Eine Normaljodlösung müsste, entsprechend dem titrimetrischen Systeme 1 Atomgewicht = 1 Aequivalentgewicht in Grammen, d. i. 127 Gramm Jod im Liter enthalten. Da eine solche Lösung zu concentrirt ist, so wendet man allgemein eine Zehntel-Normallösung an, welche 12·7 Gramm Jod im Liter enthält. Diese Lösung wird erhalten, wenn man 12·7 Gramm reines, trockenes Jod abwägt, ohne Verlust in den Literkolben überträgt, mit Wasser nachspült, dann ungefähr 20 Gramm reines Jodkalium[1]) und circa 200 Ccm. Wasser hinzufügt, unter häufigem Umschütteln des verstopften Kolbens abwartet, bis sich alles Jod gelöst hat und dann mit destillirtem Wasser bis zur Marke verdünnt.

Als Indicator bei der Oxydationsanalyse mittelst Jod bedient man sich ausschliesslich der Stärkelösung, welche, wie allgemein bekannt ist, durch die geringsten Spuren von Jod intensiv blau gefärbt wird, während Jodwasserstoff, sowie Metalljodide diese Färbung nicht hervorbringen. Wenn ich z. B. in einer Lösung von schwefliger Säure die letztere quantitativ zu bestimmen habe, so versetze ich diese Flüssigkeit mit einigen Tropfen Stärkelösung und lasse dann langsam Zehntel-Normaljodlösung aus der Bürette zufliessen. So lange noch schweflige Säure vorhanden ist, wird das zugesetzte Jod in Jodwasserstoff umgewandelt und die Flüssigkeit bleibt farblos; ist aber alle schweflige Säure durch das Jod bereits oxydirt, so bleibt weiter zugesetztes Jod unverändert frei, verbindet sich mit der Stärke und die Flüssigkeit wird blau.

Die gewöhnliche Stärkelösung bereitet man sich am zweckmässigsten knapp vor der Titrirung frisch auf folgende Weise: Eine ganz geringe Menge fein gepulverter Stärke (etwa 0·1 Gramm) schüttelt man mit Wasser in einer Eprouvette, so dass eine dünne milchige Flüssigkeit entsteht, welche man dann in ungefähr 10—20 Ccm. siedendes Wasser (in einer zweiten Eprouvette) giesst, worauf man das Ganze noch einmal aufkochen lässt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat ist sofort verwendbar.[2])

---

[1]) Das Jodkalium muss absolut frei von jodsaurem Kalium sein. Wenn man eine Lösung desselben mit ein paar Tropfen Stärkelösung versetzt und dann mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, so muss die Flüssigkeit farblos bleiben; Blaufärbung würde auf die Gegenwart von Jodsäure hinweisen.

[2]) Mit Vortheil kann man sich auch der löslichen Stärke bedienen, von der man zum Gebrauche jedesmal frisch ein Körnchen in

Bestimmung der schwefligen Säure.

Schweflige Säure wird, wie schon Seite 137 gezeigt worden ist, durch Jod bei Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure oxydirt. Diese Reaction zwischen schwefliger Säure und Jod erfolgt, wenn die erstere im freien Zustande vorhanden ist nur bei sehr grosser Verdünnung (4 auf 10.000). Wenn aber die Flüssigkeit durch Zusatz von doppeltkohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht wird, so kann man bei beliebiger Concentration titriren. Da 1 Molekulargewicht Jod einem Molekulargewicht schwefliger Säure ($H_2SO_3 = 82$), resp. einem Molekulargewicht vom Anhydrid dieser Säure ($SO_2 = 64$) entspricht und da 1 Liter Zehntel-Normaljodlösung $^1/_{10}$ Atomgewicht, d. i. $^1/_{20}$ Molekulargewicht Jod in Grammen enthält, so wird 1 Liter dieser Zehntel-Lösung entsprechen: 4·1 Gramm schwefliger Säure und 3·2 Gramm Schwefligsäure-Anhydrid; 1 Ccm. der Zehntel-Normaljodlösung wird entsprechen: 0·0041 Gramm schwefliger Säure und 0·0032 Gramm Schwefligsäure-Anhydrid.

Die Bestimmung wird ganz einfach so ausgeführt, dass man die Lösung der schwefligen Säure entweder sehr stark mit Wasser verdünnt oder mit doppelt kohlensaurem Natron schwach alkalisch macht, mit Stärkelösung versetzt und dann aus der Bürette Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung der Flüssigkeit zufliessen lässt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Zehntel-Normaljodlösung mit 0·0041 multiplicirt gibt das Gewicht der vorhandenen schwefligen Säure, mit 0·0032 multiplicirt das Gewicht des dieser entsprechenden Anhydrides.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffes.

In sehr verdünnten Lösungen wirken Schwefelwasserstoff und Jod gemäss der folgenden Gleichung auf einander ein:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

100 Ccm. der Schwefelwasserstofflösung dürfen nicht mehr als 30 Ccm. Zehntel-Jodlösung brauchen, bei grösserer Concentration der Lösung findet zum Theil ein anderer Process statt, es wird nämlich Schwefelsäure gebildet.

Wasser löst. Die Darstellung der löslichen Stärke ist allerdings umständlich; eine Vorschrift dazu hat K. Zulkowsky in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“, Band 13, Seite 1395, gegeben. Nach dieser Vorschrift werden in 1 Kilogramm Glycerin 60 Gramm gepulverte Stärke eingerührt, worauf man diese Masse in einer Porcellanschale über freiem Feuer allmälig auf 190° C. erhitzt und so lange bei dieser Temperatur erhält, bis eine herausgenommene Probe im Wasser sich ohne Trübung löst. Hierauf lässt man auf 120° erkalten und giesst die Lösung in dünnem Strahle in das dreifache Volumen starken Weingeistes; die nach ruhigem Stehen abgeschiedene Stärke wird auf ein Filter gebracht, mit Weingeist gut gewaschen und dann am besten unter Weingeist aufbewahrt.

Ist also Schwefelwasserstoff in einer Lösung zu bestimmen, so wird eine abgemessene Menge derselben mit Stärkelösung versetzt und dann mit Jodlösung bis zur Blaufärbung titrirt: sind auf 100 Ccm. der Schwefelwasserstofflösung mehr als 30 Ccm. Jodlösung verbraucht worden, so ist das Resultat unbrauchbar, man muss dann eine neue Probe stark mit Wasser verdünnen und auf's Neue titriren. Für jeden Cubikcentimeter verbrauchter Zehntel-Normaljodlösung hat man entsprechend der obigen Gleichung 0·0017 Gramm Schwefelwasserstoff in Rechnung zu bringen.

Bestimmung der unterschwefligsauren Salze.

Die unterschwefligsauren Salze kann man von der im freien Zustande noch nicht dargestellten unterschwefligen Säure (auch Thioschwefelsäure genannt) ableiten, welcher die Formel $H_2 S_2 O_3$ zukommt; demgemäss ist das unterschwefligsaure Natron nach der Formel $Na_2 S_2 O_3$ zusammengesetzt. Dieses wird durch die Einwirkung von Jod in tetrathionsaures Natron ($Na_2 S_4 O_6$) gemäss der folgenden Gleichung übergeführt:

$$2\,Na_2 S_2 O_3 + J_2 = Na_2 S_4 O_6 + 2\,J\,Na.$$ [1]

Ist diese Reaction beendet, so bleibt weiter zugesetztes Jod unverändert und ist deshalb durch Stärke nachweisbar. Nach dieser Gleichung entspricht in dem Processe 1 Atomgewicht Jod einem Molekulargewicht, und 1 Liter Zehntel-Normaljodlösung $^1/_{10}$ Grammen-Molekulargewicht des unterschwefligsauren Salzes in Grammen. Für jeden Cubikcentimeter der verbrauchten Zehntel-Jodlösung hat man daher 0·0158 Grammen unterschwefligsaures Natrium in Rechnung zu nehmen (das Molekulargewicht beträgt 158). Will man aus der verbrauchten Jodlösung direct *krystallisirtes* unterschwefligsaures Natron berechnen, so hat man, da dieses 5 Moleküle Krystallwasser enthält, nach der Formel $Na_2 S_2 O_3 + 5\,H_2 O$ zusammengesetzt ist und somit ein Molekulargewicht von 248 besitzt, für jeden Cubikcentimeter der Zehntel-Jodlösung 0·0248 Gramme krystallisirtes unterschwefligsaures Natron zu rechnen.

Ueber die Ausführung der Titrirung ist nichts besonderes zu bemerken; die zu untersuchende Substanz wird, wenn sie nicht schon gelöst vorliegt, in Wasser gelöst und nach Zugabe von etwas Stärkelösung so lange mit Jodlösung versetzt, bis die Blaufärbung der Flüssigkeit beginnt. Hierauf wird die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung an der Bürette abgelesen und aus derselben die Menge des unterschwefligsauren Salzes berechnet.

---

[1]) Man ersieht aus dieser Gleichung, dass hier ein eigentlicher Oxydationsprocess nicht stattfindet und dass von einer Oxydation nur insoferne die Rede sein kann, als das tethrationsaure Natron, welches entsteht, sauerstoffreicher ist, als das unterschwefligsaure Natron.

Bestimmung der arsenigen Säure.

Der zwischen arseniger Säure und Jodlösung stattfindende Process ist schon Seite 137 angeführt worden, es braucht, wie aus der dort mitgetheilten Gleichung ersichtlich ist, 1 Molekulargewicht arseniger Säure ($AsO_3H_3 = 126$) 1 Molekulargewicht Jod zum Uebergange in Arsensäure. Demnach entspricht:

1 Liter Zehntel-Normaljodlösung	:	6·3	Gramm	arseniger Säure.
1 Liter „	:	4·95	„	Arsenigsäure-Anhydrid.
1 Ccm. „	:	0·0063	„	arseniger Säure.
1 Ccm. „	:	0·00495	„	Arsenigsäure-Anhydrid.

Die Reaction zwischen arseniger Säure und Jod erfolgt nur in alkalischer Lösung glatt und rasch. Da aber ätzende Alkalien, sowie einfach kohlensaure Alkalien selbst auf das Jod einwirken, so bleibt nichts übrig, als die für die Reaction unschädlichen doppeltkohlensauren Alkalien, resp. das doppeltkohlensaure Natron zum Alkalischmachen zu wählen. Wenn es sich also um die Bestimmung von arseniger Säure handelt, wird die zu untersuchende Substanz in Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge gelöst, die alkalische Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert und dann mit doppeltkohlensaurem Natron versetzt, so dass deutlich alkalische Reaction eintritt. Nach Zugabe von Stärkelösung lässt man aus der Bürette Jodlösung bis zum Blauwerden zufliessen.

Reductions-Analyse.

Unterschwefligsaures Natron als Reductionsmittel.

Es ist selbstverständlich, dass man die Reaction zwischen Jod und unterschwefligsaurem Natron auch zur maassanalytischen Bestimmung des Jods anwenden kann, wenn man eine titrirte Lösung dieses Salzes in Anwendung bringt, denn die Menge des unterschwefligsauren Natrons, welche erfordert wird, um eine gegebene Menge von Jod nach der auf Seite 140 enthaltene Gleichung in Jodnatrium zu verwandeln, erfährt man dadurch, dass man zur Lösung des Jods Stärke zusetzt und dann von der Auflösung des unterschwefligsauren Natrons (deren Gehalt natürlich bekannt sein muss) so lange aus der Bürette zufliessen lässt, bis ein Tropfen die letzte Spur von Blaufärbung aufhebt.

Nicht nur Jod kann man mittelst unterschwefligsauren Natrons maassanalytisch bestimmen, sondern auch eine Anzahl anderer Körper, welche nach einer bestimmten chemischen Gleichung aus Jodkalium freies Jod abscheiden, so z. B. Chlor, Brom.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons, welche man in der Maassanalyse gewöhnlich anwendet, ist eine Zehntel-Normallösung, welche mit der gebräuchlichen Zehntel-Jodlösung correspondirt: dieselbe muss demnach $^1/_{10}$ Grammen-Molekulargewicht $= 24·8$ Grammen unterschwefligsaures Natron im Liter enthalten.

Da die Krystalle des unterschwefligsauren Natrons wegen eingeschlossener Mutterlauge oder wegen Verwitterung möglicherweise nicht die von der Formel des krystallisirten Salzes geforderte Zusammensetzung haben können, so bereitet man die Lösung am besten so, dass man auf einer gewöhnlichen Wage 30 Gramm krystallisirtes unterschwefligsaures Natron abwägt, in destillirtem Wasser zu einem Liter Flüssigkeit löst, diese Lösung mit der Zehntelnormal-Jodlösung prüft und nach dem Ergebniss dieser Prüfung verdünnt. Wenn z. B. von dieser Lösung 10 Ccm. angewendet wurden und 12 Ccm. Zehntel-Jodlösung bis zur Blaufärbung der zugesetzten Stärke verbraucht hätten, so müsste man 833·3 Ccm. der Lösung mit 166·7 Ccm. Wasser verdünnen, um 1 Liter richtige Zehntel-Normallösung zu erhalten. Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons muss, um möglichst vor Veränderung geschützt zu sein, in gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt werden.

Für kürzere Zeiträume bewahren die Zehntel-Jodlösung und die correspondirende Lösung des unterschwefligsauren Natrons wohl ihren Titer unverändert, allein, wenn diese Flüssigkeiten viele Monate oder über ein Jahr lang aufbewahrt sind, dann können schon ganz merkliche Titeränderungen eingetreten sein, und es ist daher unumgänglich nöthig, solche verdächtige Lösungen vor ihrer Verwendung zu prüfen. Das Princip der vorzunehmenden „Urprüfung“ besteht darin, dass man aus einer genau abgewogenen Menge von reinem Jod eine Lösung von bekanntem Gehalt bereitet, mit dieser die Lösung des unterschwefligsauren Natrons untersucht und dann diese, wenn ihr Titer festgestellt ist, zur Prüfung der Jodlösung verwendet. Es wird zu diesem Behufe eine Menge von ungefähr 0·5 Gramm reinem, trockenen Jod sehr genau abgewogen und unter Zusatz von circa 2 Gramm Jodkalium im Messkölbchen auf 100 Ccm. gelöst. Diese Jodlösung füllt man in eine Bürette und lässt zu einer mit Stärkelösung versetzten, genau abgemessenen Probe der Lösung des unterschwefligsauren Natrons bis zur beginnenden Blaufärbung zufliessen, worauf man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung abliest. — Beispiel: Es wurden 0·498 Gramm Jod auf 100 Ccm. gelöst, jeder Cubikcentimeter der Lösung enthält somit 0·00498 Gramm Jod; 10 Ccm. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons verbrauchten bis zur Blaufärbung der zugesetzten Stärke 22 Ccm. von dieser Jodlösung. Diese 22 Ccm. enthalten aber 22 × 0·00498 Gramm Jod und entsprechen daher 8·63 Ccm. Zehntel-Normaljodlösung; deshalb entspricht 1 Ccm. unserer Lösung von unterschwefligsaurem Natron 0·863 Ccm. Zehntel-Normaljodlösung und ebenso 0·863 Ccm. Zehntel-Normallösung des unterschwefligsauren Natrons, weil ja gleiche Volumina dieser Lösung gegenseitig ihre Wirkung aufheben. Wenn also die untersuchte Lösung, welche ihren Titer verändert hatte, verwendet wird, so ist für jeden Cubikcentimeter derselben nur 0·863 Ccm. Zehntel-Normallösung in Rechnung zu nehmen.

Mit der so untersuchten Lösung des unterschwefligsauren Natriums kann man nun die vorhandene Jodlösung prüfen. Nehmen wir an, es würden 20 Ccm. von unserer Lösung des unterschwefligsauren Natrons nach dem Zusatz von Stärkelösung genau 16 Ccm. der Jodlösung verbrauchen bis zum Eintritte der blauen Färbung, dann sind die 16 Ccm. unserer Jodlösung gleichwerthig mit 20 × 0·863 = 17·26 Ccm. Zehntel-Jodlösung, weil sie ja so viel Zehntel-Normallösung von unterschwefligsaurem Natron entsprechen. Es wird also 1 Ccm. unserer Jodlösung gleichwerthig sein: 17·26 : 16 = 1·08 Ccm. Zehntel-Normaljodlösung.

Bestimmung des freien Jods

Ist freies Jod zu bestimmen, so wird, wenn dasselbe nicht schon gelöst ist, mit Hilfe von reinem Jodkalium und Wasser eine Lösung bereitet, diese mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt und darauf mit Zehntel-unterschwefligsaurem Natron bis eben zum Verschwinden der blauen Färbung titrirt. Für jeden Cubikcentimeter der verbrauchten Zehntel-Normallösung hat man 0·0127 Gramm Jod zu rechnen.

Bestimmung des freien Chlors und Broms.

Wenn man Chlor oder Brom mit Jodkalium zusammenbringt, so scheiden diese äquivalente Mengen von Jod aus im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$KJ + Cl = KCl + J.$$
$$KJ + Br = KBr + J.$$

Dieser Vorgang wird zur maassanalytischen Bestimmung von freiem Chlor und freiem Brom benützt. Man bringt die zu untersuchenden, gemessenen oder (in gut verschlossenen Gläschen) gewogenen Präparate, wie z. B. Chlorwasser, Bromlösung oder Brom mit einem Ueberschusse von Jodkaliumlösung, zusammen, setzt einige Tropfen Stärkelösung zu und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron eben bis zur Entfärbung. Da je 1 Atom Brom oder Chlor 1 Atom Jod abscheiden und 1 Liter Zehntel-Normallösung von unterschwefligsaurem Natron $^1/_{10}$ Atomgewicht Jod entspricht, so entspricht derselbe auch $^1/_{10}$ Atomgewicht Chlor = 3·55 Gramm, sowie $^1/_{10}$ Atomgewicht Brom = 8 Gramm. Mithin ist für jeden Cubikcentimeter der verbrauchten Zehntel-Normallösung zu rechnen: 0·00355 Gramm Chlor, resp. 0·008 Gramm Brom.

Ausser den angeführten Körpern lassen sich noch eine Anzahl anderer auf jodometrischem Wege bestimmen, so z. B. Manganhyperoxyd, Chromsäure, Chlorsäure u. s. w. Diese Verbindungen zersetzen sich glatt mit Salzsäure nach bestimmten Gleichungen und liefern dem entsprechend bestimmte Mengen von

freiem Chlor. Wenn man diese Zersetzungen in der Weise vornimmt, dass nichts vom entwickeltem Chlor verloren geht und dieses in einer Auflösung von Jodkalium auffängt, so wird die äquivalente Menge Jod abgeschieden. Diese wird mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt, aus ihr wird ferner die entsprechende Menge Chlor berechnet und aus dieser ergibt sich die Quantität des gesuchten Körpers unter Zugrundelegung des zwischen ihm und der Salzsäure stattfindenden Zersetzungsprocesses. So z. B. zerlegt sich das Manganhyperoxyd mit Salzsäure nach folgender Gleichung:

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2.$$

1 Molekül Manganhyperoxyd liefert also 2 Atome freies Chlor, diese scheiden aus dem Jodkalium 2 Atome Jod ab und somit hat man für je 1 Molekulargewicht des bei diesem Processe gefundenen Jods 1 Molekulargewicht Braunstein in Rechnung zu nehmen.

Arsenige Säure als Reductionsmittel.

Die arsenige Säure kann, ähnlich dem unterschwefligsauren Natron, als Reductionsmittel verwendet werden. Die reducirende Wirkung geht, wie schon Seite 141 auseinandergesetzt wurde, nur in alkalischer Lösung glatt und rasch vor sich, u. zw. wählt man erfahrungsgemäss am besten zum Alkalischmachen das doppeltkohlensaure Natron. Die als Maassflüssigkeit zu verwendende Lösung der arsenigen Säure wird so angefertigt, dass sie mit der Zehntel-Jodlösung correspondirt und man legt deshalb der Bereitung die folgenden Zersetzungsgleichungen zwischen Jod und arseniger Säure, resp. zwischen Jod und Arsenigsäureanhydrid, zu Grunde:

$$AsO_3H_3 + J_2 + H_2O = AsO_4H_3 + 2\,JH.$$

$$As_2O_3 + J_4 + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,JH.$$

Zur Oxydation von 1 Molekulargewicht Arsenigsäureanhydrid werden demnach 4 Atomgewichte Jod erfordert: es entspricht daher 1 Atomgewicht Jod $^1/_4$ Molekulargewicht As_2O_3 und 1 Liter Zehntel-Jodlösung $^1/_{40}$ Molekulargewicht As_2O_3 in Grammen, d. i. 4·95 Gramm, da das Molekulargewicht von $As_2O_3 = 198$.

Die Zehntel-Arsenigsäurelösung wird nun auf folgende Weise angefertigt: 4·95 Gramm reiner, (glasiger), arseniger Säure werden im Literkolben in der genügenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure deutlich sauer gemacht, dann wird doppeltkohlensaures Natron in grossem Ueberschusse (etwa 20 Gramm) zugesetzt und mit Wasser bis zur Litermarke verdünnt. Die gleichförmig gemischte Flüssigkeit wird in gut verstopften Flaschen aufbewahrt. Wenn 10 Ccm. dieser Arsenigsäurelösung mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt und dann mit Zehntel-Jodlösung geprüft werden, so müssen bis zum Eintreten der blauen Färbung genau 10 Ccm. Jodlösung verbraucht werden.

Als Indicator bedient man sich bei der Anwendung der Arsenigsäurelösung zweckmässig des sogenannten J o d k a l i u m - s t ä r k e p a p i e r e s. Dasselbe bereitet man, indem zunächst in

einer Stärkelösung etwas reines Jodkalium aufgelöst, dann durch diese Flüssigkeit Streifen von weissem Filtrirpapier hindurchgezogen und diese an einem staubfreien Orte, fern von der Laboratoriumsluft rasch getrocknet werden.

Dieses Papier ist in gut verschlossenen Gläsern im Dunkeln aufzubewahren.

Bestimmung des freien Jods.

Es ist selbstverständlich, dass man ebensogut freies Jod mit der Normallösung von arseniger Säure bestimmen kann, wie schon früher Seite 141 die Bestimmung der arsenigen Säure durch eine Normaljodlösung (resp. Zehntel-Normallösung) gelehrt wurde. Die Reaction geht, wie schon dort erwähnt wurde, glatt und rasch bei Gegenwart von doppeltkohlensaurem Natron vor sich.

Ist also freies Jod zu bestimmen, so wird dasselbe, wenn es nicht schon gelöst vorliegt, mit Hilfe von Jodkalium in Wasser gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung und etwas doppeltkohlensaurem Natron mit Zehntel-Arsenigsäurelösung bis eben zum Verschwinden der Blaufärbung versetzt. Für jeden Cubikcentimeter Zehntel-Normallösung der arsenigen Säure hat man 0·0127 Gramm Jod zu rechnen.

Bestimmung des freien Chlors.

Arsenige Säure und Arsenigsäure-Anhydrid werden durch Chlor bei Gegenwart von Wasser in derselben Weise oxydirt, wie durch Jod.

$$As\,O_3\,H_3 + Cl_2 + H_2\,O = As\,O_4\,H_3 + 2\,Cl\,H.$$
$$As_2\,O_3 + Cl_4 + 2\,H_2\,O = As_2\,O_5 + 4\,Cl\,H.$$

Es werden also zur Oxydation von 1 Molekül arseniger Säure 2 Atome Jod oder 2 Atome Chlor und zur Oxydation von 1 Molekül Arsenigsäure-Anhydrid 4 Atome Jod oder 4 Atome Chlor gebraucht.

Man kann demnach freies Chlor ebenso mit Zehntel-Arsenigsäurelösung bestimmen, wie freies Jod. Die Ausführung der maassanalytischen Bestimmung geschieht folgendermaassen: Die zu untersuchende Lösung des freien Chlors (Chlorwasser) in abgewogener oder abgemessener Menge wird aus der Bürette mit der Arsenigsäurelösung in kleinen Portionen versetzt und nach jedem Zusatz wird ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Glasstabe herausgenommen und auf einen Streifen Jodkaliumstärkepapier gebracht; so lange noch freies Chlor vorhanden ist, tritt Blaufärbung ein, indem das Chlor Jod frei macht und dieses die Stärke färbt, ist alles Chlor zur Oxydation der arsenigen Säure verbraucht, so wird das Probepapier nicht mehr gefärbt und daran ist das Ende der Reaction zu erkennen. Wenn also so lange von der Arsenigsäurelösung zugesetzt ist, dass das Jodkaliumstärkepapier durch einen Tropfen der Probeflüssigkeit nicht mehr gebläut wird, liest man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Arsenigsäurelösung ab und rechnet für jeden derselben 0·00355 Gramm Chlor.

Bestimmung der unterchlorigen Säure.

Unterchlorige Säure und unterchlorigsaure Salze oxydiren, sowie Chlor die arsenige Säure zu Arsensäure, u. zw. nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{unterchlorigs. Kalk.}}{CaCl_2O_2} + As_2O_3 = CaCl_2 + As_2O_5.$$

Ein Molekül Arsenigsäure-Anhydrid verbraucht daher bei dieser Oxydation 2 Atome Sauerstoff des unterchlorigsauren Salzes, welche 4 Atomen Chlor äquivalent sind; 1 Atom Sauerstoff wirkt nämlich, wie wir schon wissen, bei der Oxydation ebenso wie 2 Atome Chlor, welche letztere ja aus 1 Molekül Wasser 1 Atom Sauerstoff abscheiden.

Da unsere Zehntel-Arsenigsäurelösung $^1/_{40}$ Molekül Arsenigsäure-Anhydrid enthält, so entspricht 1 Liter derselben 0·8 Gramm Sauerstoff oder 3·55 Gramm „wirksamem“ Chlor und 1 Ccm. der Zehntel-Arseniklösung zeigt 0·0008 Gramm Sauerstoff oder 0·00355 Gramm wirksames Chlor an.

Die Titrirung der unterchlorigsauren Salze geschieht, wenn dieselben in Lösung gegeben sind, in folgender Weise: Die abgemessene oder abgewogene Lösung wird mit einigen Grammen doppeltkohlensauren Natrons versetzt, dann aus der Bürette so lange Zehntel-Arseniklösung hinzugefügt, bis dieselbe im Ueberschusse vorhanden ist, d. h. bis ein herausgenommener Tropfen das Jodkaliumstärkepapier nicht mehr färbt. Nunmehr wird, um den Ueberschuss der Arseniklösung zu ermitteln, Stärkelösung zugegeben und mit Zehntel-Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung versetzt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung wird von jener der Arseniklösung abgezogen, die Differenz entspricht der Menge Arseniklösung, welche durch das unterchlorigsaure Salz oxydirt wurde.

Hat man Chlorkalk zu untersuchen, so wird die genau abgewogene Probe (man verwendet ungefähr 0·5 Gramm) in einer Reibschale mit wenig Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und dieser dann mit ungefähr 100 Ccm. Wasser in ein Becherglas gespült, in welchem man die Titrirung vornimmt.

Fällungsanalyse.

Die Fällungsanalyse umfasst jene Methoden, bei denen der zu untersuchende Körper durch das zugesetzte Reagens in eine unlösliche Verbindung verwandelt wird, welche sich als Niederschlag ausscheidet. Während bei der Gewichtsanalyse in der Regel die zu bestimmenden Körper als unlösliche Verbindungen abgeschieden und durch Wägen ihrer Menge nach bestimmt werden, kann die Maassanalyse von der Fällung der Körper nur einen sehr beschränkten Gebrauch machen, die Zahl der Methoden, welche der Fällungsanalyse angehören, ist nur gering. Der Grund hiefür liegt darin, dass die Abscheidung eines Körpers als Niederschlag nur dann zu einer brauchbaren maassanalytischen Methode

ausgebildet werden kann, wenn der Niederschlag sich sehr rasch absetzt und die darüberstehende Flüssigkeit sich vollkommen klärt, so dass man sieht, ob ein weiterer Zusatz des Reagens noch einen Niederschlag hervorbringt oder wenn durch einen geeigneten Indicator das Ende der Ausfällung des zu bestimmenden Körpers angezeigt wird. Diese Bedingungen werden aber selten erfüllt.

Bestimmung des Silbers.

Die maassanalytische Bestimmung des Silbers erfolgt entweder durch Fällen des Silbers als Chlorsilber oder durch Fällen als Schwefelcyansilber. Die Fällung des Chlorsilbers geschieht entweder in saurer Lösung mittelst Kochsalz nach Gay-Lussac, oder in neutraler Lösung mittelst Kochsalz unter Anwendung des neutralen chromsauren Kalis als Indicator nach F. Mohr, die Fällung des Schwefelcyansilbers erfolgt mittelst Schwefelcyanammonium in saurer Flüssigkeit unter Anwendung des schwefelsauren Eisenoxydes als Indicator nach Volhard.

Methode von Gay-Lussac.

Diese älteste maassanalytische Methode der Silberbestimmung beruht auf der allgemein bekannten Thatsache, dass 1 Atomgewicht Silber aus seinen Salzlösungen durch 1 Molekulargewicht Chlornatrium vollständig als Chlorsilber gefällt wird und dass bei Gegenwart von freier Salpetersäure der Niederschlag sich so rasch absetzt, dass nach kurzer Zeit die über demselben befindliche Flüssigkeit klar erscheint. Die Zersetzungsgleichung ist folgende:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3.$$

Die zum Fällen des Silbers verwendete Kochsalzlösung ist eine Zehntel-Normallösung, welche also im Liter $^1/_{10}$ Grammenäquivalentgewicht Chlornatrium ($NaCl = 58{\cdot}5$), d. i. 5·85 Gramm enthält. Zur Bereitung dieser Lösung verwendet man am besten das absolut farblose und durchsichtige krystallisirte Edelsteinsalz (Sal gemmae), welches zunächst, um anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen, im Platintiegel gelinde geglüht und dann im Exsicator in trockener Luft bis zum Erkalten verwahrt wird. Von diesem Salze wägt man genau 5·85 Gramm ab und löst im Literkolben zuerst in einer kleineren Wassermenge, worauf man die Lösung bis zur Litermarke mit Wasser verdünnt.

Ein Liter dieser Zehntel-Kochsalzlösung vermag $^1/_{10}$ Atomgewicht in Grammen, d. i. 10·8 Gramm Silber als Chlorsilber zu fällen, 1 Ccm. dieser Lösung entspricht daher 0·0108 Gramm Silber.

Die Silberbestimmung geschieht nach Gay-Lussac in folgender Weise: Ist eine Silberlegirung zu untersuchen, so wird eine abgewogene Menge in warmer, mässig concentrirter Salpetersäure gelöst und die noch freie Säure enthaltende Lösung nach

dem Verdünnen mit Wasser zur Titrirung verwendet, liegt ein Silbersalz oder die Lösung eines solchen vor, so wird im ersten Falle im Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Salpetersäure deutlich angesäuert und dann titrirt. Man bringt die saure Silberlösung in eine mit einem Glasstöpsel dicht verschliessbare Flasche, setzt Kochsalzlösung aus der Bürette zu und schüttelt dann bei verschlossener Flasche heftig, damit der Niederschlag sich zu grösseren Flocken balle und rasch absetze. Hat sich die Flüssigkeit geklärt, so wird eine neue Portion Kochsalzlösung zugesetzt. Das Schütteln, Absetzenlassen des Niederschlages und Zusetzen einer neuen Portion Kochsalzlösung wird abwechselnd so lange fortgesetzt, bis durch Kochsalz in der klaren Flüssigkeit kein Niederschlag mehr entsteht. Anfangs kann man grössere Mengen Kochsalzlösung zufliessen lassen, d. h. so lange eben noch reichlich Chlorsilber gefällt wird, später, wenn nur mehr Trübung erfolgt, setzt man die Kochsalzlösung nur tropfenweise zu und man hört damit auf, wenn der letzte Tropfen in der klaren Flüssigkeit keine Trübung mehr erzeugt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Zehntel-Normal-Kochsalzlösung multiplicirt mit 0·0108 ergibt den Silbergehalt in Grammen.

Methode von F. Mohr.

Die Methode von F. Mohr ist nur für neutrale Lösungen anwendbar, sie beruht darauf dass das durch chromsaures Kalium aus Silberlösungen gefällte rothe chromsaure Silber durch Kochsalz in weisses Chlorsilber umgewandelt wird. Die Ausführung ist folgende: Man stumpft, wenn die Lösung sauer ist, mit reinem (chlorfreien) kohlensauren Natron ab[1], setzt wenige Tropfen einer Auflösung von neutralem (gelbem) chromsauren Kalium zu (wodurch sofort ein rother Niederschlag von chromsaurem Silber entsteht) und lässt langsam in kleinen Portionen, zuletzt tropfenweise und unter stetem Umrühren der zu analysirenden Flüssigkeit, Kochsalzlösung zufliessen, bis die rothe Farbe des Niederschlages verschwindet. Wenn das chromsaure Silber schon einige Zeit gebildet war, d. h. wenn die Titrirung längere Zeit in Anspruch nimmt, so muss man einen Ueberschuss der Kochsalzlösung zusetzen, um den rothen Niederschlag von chromsaurem Silber vollständig in Chlorsilber umzuwandeln und dann muss man vorsichtig tropfenweise so lange Zehntel-Normal-Silberlösung (siehe Seite 152) zusetzen, bis der rothe Niederschlag von chromsaurem Silber eben wieder erscheint. Die Anzahl der Cubikcentimeter Silberlösung ist von jener der Kochsalzlösung abzuziehen, die Differenz aber auf Silber zu rechnen.

---

[1]) Ein geringer Ueberschuss von kohlensaurem Natron ist unschädlich.

Methode von Volhard.

Die Volhard'sche Methode der Silberbestimmung verdient vor den beiden vorausgegangenen entschieden den Vorzug: sie beruht darauf, dass Silber durch Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium) in saurer Lösung als weisses Silberrhodanid gefällt wird und dass ein Ueberschuss des Rhodanammoniums Eisenoxydsalz intensiv blutroth färbt. Die Zersetzung geschieht nach folgender Gleichung:

$$AgNO_3 + CNSNH_4 = AgCNS + NO_3NH_4.$$

Ein Atomgewicht Silber (108) wird durch ein Molekulargewicht Rhodanammonium (76) gefällt.

Die Maassflüssigkeit, welche man verwendet, ist eine Zehntel-Normallösung, welche 7·6 Gramm Rhodanammonium im Liter enthält und von der demnach 1 Ccm. 0·0108 Gramm Silber entspricht. Diese Lösung lässt sich nicht gut direct durch Auflösen der angeführten Menge des Rhodanammoniums zu 1 Liter Flüssigkeit herstellen, weil dieses Salz zu hygroskopisch ist, also, wenn es auch wirklich durch Trocknen wasserfrei erhalten wurde, bei dem Wägen wieder feucht wird. Man bereitet daher durch Auflösen von etwa 9 Gramm des Salzes auf 1 Liter eine concentrirtere Lösung und prüft dieselbe mit der Zehntel-Silberlösung (siehe Seite 152), worauf man in entsprechender Weise verdünnt.

Als Indicator für die Volhard'sche Methode bedient man sich einer kalt gesättigten Lösung von Eisenoxydalaun, von welcher man auf 150 bis 300 Ccm. der zu titrirenden Flüssigkeit ungefähr 5 Ccm. zusetzt.

Man verfährt bei der Silberbestimmung nach dieser Methode in folgender Weise: Die zu titrirende Silberlösung, welche freie Salpetersäure, aber keine salpetrige Säure enthalten soll, wird mit Eisenalaun versetzt, worauf man unter stetem Umrühren aus der Bürette die Lösung des Rhodanammoniums zufliessen lässt. An der Einfallsstelle zeigt sich sofort die blutrothe Färbung des Eisenrhodanids, die aber beim Umrühren verschwindet, indem sich dasselbe, so lange noch gelöstes Silbersalz vorhanden ist, mit diesem umsetzt. Erst wenn die Ueberführung des Silbers in Schwefelcyansilber vollendet ist, dann bleibt die blutrothe Färbung bestehen, und die früher vor dem Silberrhodanid weiss getrübte Flüssigkeit wird jetzt durch die ganze Masse hindurch blassroth.

Bestimmung des Chlors in Chloriden.

Die Bestimmung des Chlors, wenn es als Salzsäure oder als Metallchlorid vorhanden ist, beruht genau auf demselben chemischen Processe, auf dem die Silberbestimmung beruht. Am besten werden die Methoden von Gay-Lussac und F. Mohr verwendet. Als Maassflüssigkeit dient die Zehntel-Normalsilberlösung, welche $^1/_{10}$ Atomgewicht Silber in Grammen, d. i. 10·8 Gramm Silber oder 17 Gramm salpetersaures Silber im Liter

enthält. Diese Silberlösung wird hergestellt, indem man durch Auflösen von 18 Gramm reinen geschmolzenen salpetersauren Silbers auf 1 Liter zuerst eine concentrirtere Flüssigkeit bereitet, welche dann, nachdem sie mit der Zehntel-Kochsalzlösung geprüft ist, in entsprechendem Verhältnisse mit Wasser verdünnt wird.

Die Ausführung der Chlorbestimmung geschieht in folgender Weise:

a) Nach Gay-Lussac. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung wird in eine mit Glasstöpsel dicht zu verschliessende Flasche gebracht und durch Einstellen in warmes Wasser erwärmt [1], dann lässt man aus der Bürette Silberlösung zufliessen, schüttelt und probirt nach dem Absetzen des Niederschlages, ob Silberlösung in der klaren Flüssigkeit noch eine Trübung hervorbringt. Anfangs werden grössere Mengen, später nur einzelne Tropfen Silberlösung zugesetzt und die Operation wird als beendet angesehen, wenn der letzte Tropfen der Silberlösung keine Trübung mehr erzeugte. Für jeden Cubikcentimeter der Zehntel-Silberlösung sind 0·00355 Gramm Chlor zu rechnen.

b) Nach Mohr. Die neutrale Lösung [2] des Chlorides wird mit etwas neutralem chromsauren Kalium versetzt und hierauf mit der Zehntel-Silberlösung bis zum Eintritt der dauernden blassrothen Färbung des Niederschlages titrirt. Anfangs entsteht ein rein weisser Niederschlag von Chlorsilber, später, wenn die grössere Menge des Chlors schon gefällt ist, bildet sich an der Einfallsstelle der rothe Niederschlag von chromsaurem Silber, der aber beim Umrühren wieder verschwindet, indem er sich mit dem noch vorhandenen Chlorid umsetzt, erst, wenn alles Chlor gefällt ist, bleibt das chromsaure Silber bestehen und dann wird der Niederschlag bleibend blassroth. Auch hier entspricht selbstverständlich jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Silberlösung 0·00355 Gramm Chlor.

Bestimmung des Cyans in Cyaniden.

Blausäure (Cyanwasserstoff) und die Cyanide der Alkalimetalle verhalten sich in angesäuerter Lösung gegen Silbernitrat ganz analog der Salzsäure und den Chloriden; es entsteht Cyansilber, welches sich als weisser käsiger Niederschlag abscheidet:

$$HCN + AgNO_3 = AgCN + HNO_3.$$

Anders verhalten sich die Lösungen der Cyanide, wenn sie nicht angesäuert sind, sondern alkalisch reagiren. Wenn man z. B. zu einer wässerigen Lösung von Cyankalium salpetersaures Silber tropfenweise zusetzt, so entsteht ein Niederschlag von Cyansilber,

---

[1]) Aus der auf etwa 50° bis 60° erwärmten Flüssigkeit scheidet sich das Chlorsilber rascher ab, als aus der kalten Flüssigkeit.

[2]) Ist die zu titrirende Flüssigkeit sauer, so ist sie mit kohlensaurem Natron, das selbstverständlich chlorfrei sein muss, vorher zu neutralisiren.

der sich aber beim Umrühren wieder auflöst, indem sich die im Wasser lösliche Doppelverbindung: Kaliumsilbercyanid (AgCN, KCN) bildet. Dieses Auflösen des Cyansilbers dauert aber nur so lange, bis eben die Hälfte des Cyankaliums durch salpetersaures Silber zersetzt ist, denn nur so lange findet das entstandene Cyansilber die nöthige Menge von Cyankalium zur Bildung der löslichen Doppelverbindung. Die folgende Gleichung drückt die Zersetzung des Cyankaliums durch salpetersaures Silber in dem Sinne aus, dass bei dieser Zersetzung das Doppelcyanid gebildet wird:

$$2\,KCN + AgNO_3 = AgCN, KCN + KNO_3.$$

Zwei Moleküle Cyankalium, resp. 2 Aequivalente Cyan, beanspruchen zu dieser Zersetzung 1 Atom Silber.

Wenn nun in der Lösung des Cyankaliums durch Zusatz von salpetersaurem Silber genau die Hälfte des Cyans in Cyansilber verwandelt, resp. wenn alles Cyan als lösliches Doppelcyanid in der Lösung vorhanden ist, so wird der nächste Tropfen Silberlösung, den man zusetzt, einen bleibenden Niederschlag von Cyansilber erzeugen, denn nun erfolgt die Zerlegung des Doppelcyanides im Sinne folgender Gleichung:

$$AgCN, KCN + AgNO_3 = 2\,AgCN + KNO_3.$$

Nach diesen Principien wird die Bestimmung der Blausäure und der Cyanide in folgender Weise vorgenommen: Blausäure wird mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, Cyanide, wie z. B. Cyankalium werden einfach im Wasser gelöst; die so erhaltenen Flüssigkeiten versetzt man allmälig in kleinen Portionen mit Zehntel-Normalsilberlösung aus der Bürette, rührt nach jedem Zusatz gut um und wartet vor einem neuen Zusatze die vollständige Lösung des Niederschlages ab. Erzeugte der letzte Tropfen Silberlösung eine bleibende Färbung, so ist die Operation beendet. Man kann zu der Flüssigkeit vor dem Titriren einige Tropfen Kochsalzlösung zusetzen als Indicator, es entsteht dann auch, nachdem die erste Hälfte des Cyans in Cyansilber verwandelt ist, ein bleibender Niederschlag, dieser ist aber Chlorsilber.

Wenn man also nach dem beschriebenen Verfahren die Lösung eines Cyanides titrirt, so wird auf 2 Aequivalente Cyan, entsprechend 2 Molekülen Blausäure, sowie 2 Molekülen Cyankalium 1 Atom Silber verbraucht. Da nun die Zehntel-Normalsilberlösung $^1/_{10}$ Atomgewicht Silber in Grammen enthält, so entspricht 1 Ccm. dieser Lösung:

Cyan	0·0052	(2 Aequiv.: $= 2\,CN = 52$).
Blausäure	0·0054	(2 Moleküle $= 2\,CNH = 54$).
Cyankalium	0·013	(2 Moleküle $= 2\,CNK = 130$).

Man hat nach beendeter Titrirung die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung mit der entsprechenden dieser drei Zahlen zu multipliciren, um die Menge der gesuchten Verbindung zu erhalten.

Für die bei den Maassanalysen, sowie bei den quantitativen Analysen überhaupt vorkommenden Berechnungen können aus der folgenden Tabelle die nöthigen Zahlen entnommen werden, dieselbe enthält nämlich die Namen der Elemente, die Symbole ihrer Atome und die Atomgewichte.

Atomgewichte der Elemente.

Name des Elementes	Symbol des Atomes	Atom-gewicht	Name des Elementes	Symbol des Atomes	Atom-gewicht
Aluminium	Al	27·5	Natrium . .	Na	23
Antimon . .	Sb	122	Nickel . . .	Ni	58·8
Arsen	As	75	Niob.	Nb	94
Baryum . .	Ba	137	Osmium. . .	Os	199
Beryllium .	Be	9·4	Palladium.	Pd	106·5
Blei	Pb	207	Phosphor. .	P	31
Bor	Bo	11	Platin	Pt	194·34
Brom	Br	80	Quecksilber	Hg	200
Cadmium .	Cd	112	Rhodium. .	Rh	104
Cäsium . . .	Cs	133	Rubidium .	Rb	85
Calcium . .	Ca	40	Ruthenium	Ru	104
Cer.	Ce	138	Sauerstoff .	O	16
Chlor	Cl	35·5	Schwefel. .	S	32
Chrom . . .	Cr	52·5	Selen	Se	79
Didym . . .	Di	145	Silber	Ag	108
Eisen	Fe	56	Silicium . .	Si	28
Erbium . . .	E	169	Stickstoff. .	N	14
Fluor	F	19	Strontium .	Sr	87·5
Gallium. . .	Ga	68	Tantal . . .	Ta	182
Gold.	Au	196·7	Tellur. . . .	Te	128
Indium . . .	In	113·4	Thallium. .	Tl	204
Jod.	J	127	Thorium . .	Th	231·5
Iridium . . .	Ir	193	Titan	Ti	48
Kalium . . .	K	39	Uran.	Ur	240
Kobalt . . .	Co	59	Vanadin . .	V	51·2
Kohlenstoff	C	12	Wasserstoff	H	1
Kupfer . . .	Cu	63	Wismuth . .	Bi	210
Lanthan . .	La	139	Wolfram . .	Wo	184
Lithium. . .	Li	7	Yttrium . .	Y	93
Magnesium	Mg	24	Zink.	Zn	65
Mangan . .	Mn	55	Zinn.	Sn	118
Molybdän .	Mo	96	Zirconium .	Zr	90

III. CAPITEL.

Die gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Einleitung.

Die Durchführung so mancher gerichtlichen Untersuchung erfordert ganz specielle Kenntnisse und Erfahrungen in der Chemie, welche dem Richter abgehen; in einem solchen Falle muss von dem Gerichte ein Chemiker als Sachverständiger beigezogen werden, der durch die Untersuchung von gegebenen Objecten, sowie durch seine fachmännischen Aussagen jene Lücken ausfüllt, welche die rein juridische Untersuchung gelassen hatte.

Die denkbaren Fälle, in denen der Richter das Wissen und Können eines Chemikers in Anspruch nehmen muss, sind so zahlreich, dass es kaum möglich ist, dieselben erschöpfend aufzuzählen. Berührt doch die ausgebreitete chemische Industrie die mannigfachsten Interessen der Menschen und ferner erleiden die Gesundheit und das Leben so oft Schädigung durch Substanzen, deren Erkennung nur dem Chemiker zugänglich ist. Daher existirt wohl auch kein Chemiker, der in allen Zweigen seiner Wissenschaft so gründliche Kenntnisse und gereifte Erfahrungen besitzt, dass er in allen denkbaren Fällen gerichtlich-chemischer Untersuchungen als Sachverständiger zu fungiren vermöchte. Die Erfahrung lehrt denn auch, dass zur Beurtheilung mancher Fragen, besonders wenn sie in das Gebiet der technischen Chemie gehören, nebst den ständigen Gerichtschemikern noch solche Chemiker beigezogen werden müssen, welche jenes specielle Gebiet der (technischen) Chemie vollkommen beherrschen, dem die Frage angehört.

Bei dieser Sachlage ist es begreiflich, dass eine Anleitung, welche dem Chemiker in *allen denkbaren* Fällen bei der Abfassung von Gutachten und bei der Vornahme von Untersuchungen für das Gericht genügen würde, nicht existirt und kaum zu schaffen ist.

Dieses Capitel wird sich nur mit dem am häufigsten in Anwendung kommenden Theil der gerichtlich-chemischen Untersuchungen beschäftigen, welche sich auf die Erkennung und

Ausmittelung der Gifte beziehen. Die grosse Wichtigkeit dieses Capitels erfordert es, dass, bevor in die Beschreibung der hieher gehörigen Methoden eingegangen wird, einige allgemeine Gesichtspunkte erörtert und gewisse, das Formelle betreffende Regeln mitgetheilt werden.

Die gerichtlich-chemischen Untersuchungen werden entweder den dauernd bestellten, beeideten Gerichtschemikern, oder, wenn ein Gericht über solche nicht verfügt, Aerzten, Apothekern, Lehrern der Chemie, sowie anderen Berufschemikern übertragen, von denen das Gericht voraussetzt, dass sie genügende Befähigung besitzen. Jedermann, der eine solche Untersuchung übernimmt, muss über den Ernst der Situation, und über die Tragweite des von ihm abzugebenden Gutachtens vollkommen im Klaren sein, er muss die Folgen, die sich an dieses Gutachten knüpfen, dass z. B. die Freiheit, ja das Leben des Angeklagten auf dem Spiele stehen, vorher reiflich erwägen. Hat er dies gethan, so wird er sich gewiss nur dann dem Gerichte als Sachverständiger zur Verfügung stellen, wenn er überzeugt ist, dass er für solche Untersuchungen die nöthigen Kenntnisse und Erfahrungen, sowie das erforderliche experimentelle Geschick besitzt, und wenn er über die unentbehrlichen Apparate, Laboratoriums-Einrichtungen und sonstigen Hilfsmittel verfügt. Würde Jemand eine gerichtlich-chemische Untersuchung übernehmen, der die Methoden der Ausführung nur vom Lesen aus Büchern oder vom Hörensagen kennt, aber nicht die nöthige Uebung und Erfahrung besitzt, so würde er sich des sträflichsten Leichtsinnes schuldig machen und er könnte leicht seinen Mitmenschen, sowie sich selbst in's Verderben stürzen. Es soll sich also Niemand durch Eitelkeit oder falsche Scham bestimmen lassen, eine gerichtlich-chemische Untersuchung zu übernehmen, wenn er nicht *vollkommen* sicher ist, dass alle Bedingungen zur Erfüllung einer correcten Durchführung derselben vorhanden sind. Es ist besser, eine solche Untersuchung von vornherein abzulehnen, als inmitten ihrer Durchführung die unüberwindlichen Schwierigkeiten einzugestehen, dem Gerichte dadurch Verlegenheiten, sich selbst die grösste Beschämung zu bereiten oder gar in Unsicherheit eine solche Untersuchung zu vollenden, zu begutachten und dann die grössten Gewissensbisse über den Werth des abgegebenen Gutachtens zu empfinden.

Zur gerichtlich-chemischen Untersuchung gelangen die verschiedensten Substanzen, als: chemische Präparate, Arzeneien, verdächtige Speisen, erbrochene Massen, Faeces, Urin, Organe von Verstorbenen, die bei der gerichtlichen Section entnommen werden, exhumirte Leichentheile, Graberde, Sargholz, ausserdem die verschiedensten Gebrauchsgegenstände des alltäglichen Lebens. Ist der Chemiker an Ort und Stelle, wenn diese Untersuchungsobjecte entnommen werden, wird er also an den Thatort eines Verbrechens, einer Section oder einer Exhumirung zugezogen, so hat er die für ihn bestimmten Gegenstände in *reinen* Gefässen aus Glas oder

Porcellan zu verwahren, dieselben entweder mit passenden Glasstöpseln zu verstopfen oder mit reinem Pergamentpapier zu verbinden und in geeigneter Weise zu versiegeln, damit auf dem Transporte in sein Laboratorium keine unberufene Hand zu diesen Untersuchungsobjecten gelangen könne. Werden dem Chemiker vom Gerichte die zu untersuchenden Gegenstände übersendet, so ist darauf zu sehen, dass dieselben tadellos verpackt und versiegelt sind und dass die Amtssiegel unverletzt erhalten sind. Wenn die Bedingungen tadelloser Verpackung nicht erfüllt sind, so soll der Chemiker die Untersuchung entweder gar nicht oder nur nach vorausgegangener Verständigung des Gerichtes über den Zustand der Verpackung vornehmen. Wenn z. B. Organe in einem mit Bleiglasur versehenen Topf verpackt werden, so hat das Auffinden des giftigen Metalles Blei in den Organen für das Gericht kaum einen Werth, weil sich nicht bestimmen lässt, ob dasselbe nicht später aus der Glasur des Topfes in die Organe gelangte. Wenn der Verschluss der Gefässe, in denen dem Chemiker die zu untersuchenden Gegenstände übersendet werden, kein vollkommener ist, wenn also z. B. die Siegel verletzt sind, so kann in allen den Fällen die Untersuchung werthlos werden, in denen sich nicht constatiren lässt, dass die Objecte nur in den Händen vertrauenswürdiger Personen sich befanden; es könnte ja ganz gut das mangelhaft verschlossene Gefäss eröffnet und sein Inhalt durch einen anderen ähnlichen, vielleicht giftfreien ersetzt worden sein, wenn z. B. eine Vergiftung vorliegt. Die Beschaffenheit der dem Chemiker übergebenen Objecte ist also bei der Uebernahme sorgfältig zu prüfen und ist auf die Art der Verpackung, auf die Beschaffenheit der Gefässe, sowie auf deren Inhalt, also auf die eigentlichen Untersuchungsobjecte genau zu achten, es ist die Menge der letzteren durch Wägen zu bestimmen, und es ist am Schlusse der Untersuchung in dem abzugebenden Gutachten ausdrücklich eine genaue und die angeführten Verhältnisse erschöpfende Beschreibung aufzunehmen. Wollte man, um die Fäulniss von Organen, Blut u. dgl., zu verhindern, dieselben in den Gläsern mit Alkohol übergiessen, so müsste unbedingt eine grössere Quantität von demselben Alkohol in einer reinen Flasche dem Chemiker mitgeschickt werden, damit er sich durch die chemische Untersuchung überzeugen könne, dass derselbe frei von Giften sei, die etwa in den Leichentheilen gefunden wurden.

Der Gerichtschemiker übernimmt die Verpflichtung, dafür zu sorgen, dass während der ganzen Dauer der Untersuchung Niemand zu den Untersuchungsobjecten gelangen kann, als die vom Gerichte designirten Personen, d. i. also gewöhnlich noch ein zweiter Chemiker und bisweilen auch ein Arzt oder ein Gerichtsbeamter. Daher darf das Laboratorium, in welchem die Untersuchung vorgenommen wird, für Unberufene nicht zugänglich sein und wenn sich die Personen, welche die Untersuchung führen, aus dem Locale entfernen, so ist dasselbe zu versperren oder es sind alle

auf die Untersuchung Bezug habenden Gegenstände in geeigneten Schränken sicher zu versperren. Auch über die Einhaltung dieser Massregel ist in dem Gutachten ausdrücklich zu berichten; denn wenn das Gericht nicht die Ueberzeugung gewinnt, dass das Zuthun Fremder bei der Untersuchung ausgeschlossen war, so hat dieselbe gar keinen Werth, man weiss ja nicht, ob nicht etwa während der Untersuchung etwas Fremdes in die Objecte gelangte oder ob dieselben nicht etwa gar ausgetauscht worden sind.

Was die Auswahl des Materiales betrifft, welches dem Chemiker in bestimmten Fällen gerichtlicher Untersuchungen übergeben wird, so haben darauf in der Regel die Richter und die Gerichtsärzte den wesentlichsten Einfluss, indessen wird dem Gerichte in jedem Falle der Rath eines erfahrenen Gerichtschemikers willkommen sein, und es dürfte sich kaum ereignen, dass man dem Letzteren ein Object zur Untersuchung verweigert, von dem er seiner Erfahrung gemäss einen wichtigen Aufschluss erwarten kann. Es soll hier nur kurz darauf verwiesen werden, dass der alte Usus, beim Verdachte einer Vergiftung von der Leiche nur den Magen und Darm sammt Inhalt für die Untersuchung zu reserviren, in vielen Fällen verlassen werden muss, zumal, wenn nach der Darreichung des Giftes noch mehrere Tage bis zum Tode vergangen sind. In solchen Fällen wird man vielleicht gar nichts mehr von dem Gifte im Magen und Darm finden, während in der Leber, sowie in den Nieren noch nachweisbare, ja bisweilen sogar ganz bedeutende Mengen des Giftes angetroffen werden. Diese letztgenannten Organe, sowie das Blut bilden für den in Rede stehenden Zweck überhaupt sehr günstige Untersuchungsobjecte und sollten daher im Falle gerichtlicher Untersuchungen stets sowohl den frischen, als den exhumirten Leichen entnommen und nebst Magen und Darm dem Chemiker eingehändigt werden. Wird eine Leiche zum Behufe chemischer Untersuchung exhumirt, so ist genau auf die Beschaffenheit des Sarges, der Kleider, mit denen die Leiche bekleidet wurde, besonderer Gegenstände, wie Kreuze u. dgl., welche mit der Leiche in den Sarg gelegt wurden, endlich auf die Beschaffenheit der ober, unter und neben dem Sarge befindlichen Friedhofserde Rücksicht zu nehmen. Alle die genannten Gegenstände müssen, wenn es sich um die chemische Untersuchung der exhumirten Leichentheile handelt, gleichfalls untersucht werden, um etwaigen späteren Einwänden ihre Bedeutung zu nehmen.

In der Regel soll der Gerichtschemiker nicht das gesammte Untersuchungsmateriale verarbeiten, sondern etwa die Hälfte oder doch einen nicht zu geringen Bruchtheil desselben reserviren. Diesen nicht verbrauchten Rest hat er dem Gerichte zurückzustellen, und zwar in gut verschlossenen und versiegelten Glas- oder Porcellangefässen, so dass, wenn das Gericht aus irgend einem Grunde eine Ueberprüfung der erlangten Resultate für nöthig

hielte, ein zweiter von dem Gerichte gewählter Chemiker mit diesem reservirten Materiale die Untersuchung wiederholen könnte. Wenn die Menge des Untersuchungsobjectes jedoch sehr gering ist und die Gefahr droht, dass durch Theilung desselben eine für die Untersuchung ungenügende Menge resultiren würde, so so hat der Chemiker, bevor er die Untersuchung beginnt, dem Gerichte hievon die Anzeige zu machen und gleichzeitig zu verlangen, dass ihm die Verwendung des gesammten Materiales gestattet werde. Das Gericht wird einem solchen richtig motivirten Verlangen gewiss stets willfahren, da es ja klar ist, dass mit einer zu geringen Menge von Untersuchungsmateriale auch bei der Ueberprüfung einer Untersuchung kein verlässliches Resultat zu erlangen ist.

Werden von dem Gerichte verschiedene Untersuchungsobjecte, die sich alle auf denselben Fall beziehen, dem Chemiker übergeben, so hat derselbe, wenn diese Objecte ihm gesondert verpackt zukommen, jedes derselben für sich zu untersuchen, er darf keinesfalls dieselben zusammenmengen und als Ein Untersuchungsobject betrachten; nur dann, wenn z. B. verschiedene Theile einer Leiche, wie Stücke von verschiedenen Organen, vorliegen und jedes dieser Stücke für sich allein zu klein wäre, wird es gestattet sein, das gesammte Leichenmateriale zu mischen und als Ein Object zu behandeln.

Präcise Fragestellung von Seite des Richters an den Chemiker bei Uebergabe der Untersuchungsobjecte erleichtert dem Letzteren die Untersuchung wesentlich; es ist klar, dass die Untersuchung ganz unvergleichlich leichter und in kürzerer Zeit auszuführen ist, wenn gefragt wird, ob in dem Untersuchungsobjecte ein bestimmtes Gift, z. B. Arsen oder Phosphor, oder Blausäure, oder Strychnin enthalten ist, als wenn die Frage allgemein lautet: Ist in dem Untersuchungsobjecte überhaupt ein Gift vorhanden? Leider ist es in vielen Fällen weder dem Richter, noch dem Gerichtsarzte möglich, die Frage an den Chemiker näher zu präcisiren, dann bleibt eben nichts Anderes übrig, als sie allgemein zu halten und der Chemiker muss, wenn das Materiale ausreicht, dasselbe auf alle chemisch nachweisbaren Gifte untersuchen. Es ereignet sich nicht allzu selten, dass der Chemiker nach Durchsicht aller Acten aus der Voruntersuchung einen Fingerzeig für die bei der chemischen Untersuchung einzuschlagende Richtung gewinnt, deshalb empfiehlt es sich für den Letzteren, besonders wenn nicht eine präcise Fragestellung vorliegt, von dem Gerichte die gesammten Acten der Voruntersuchung zur Einsicht zu verlangen, was ihm anstandslos gewährt werden muss.

Was die bei gerichtlichen Untersuchungen auf Gifte anzuwendenden Methoden im Allgemeinen betrifft, so hat man selbstverständlich die nach dem jeweiligen Stande der analytischen Chemie als die besten geltenden zu wählen, welche das Resultat in unzweifelhafter Weise und mit möglichst grosser Genauigkeit

liefern. Der Umstand, dass eine gute Methode complicirt oder schwierig in der Ausführung ist, darf bei gerichtlichen Untersuchungen keineswegs als Grund gelten, dieselbe nicht anzuwenden. Die benützte Methode muss in dem abzugebenden Berichte und Gutachten genau und detaillirt beschrieben werden, es genügt keineswegs, die Methode nur einfach zu nennen; desgleichen müssen in dem Berichte über die Untersuchung alle bei derselben beobachteten Erscheinungen und Reactionen ganz genau angeführt werden. Es ist dies schon deshalb unerlässlich, weil das Gericht in die Lage kommen kann, das Gutachten und den Bericht über eine Untersuchung einer zweiten Instanz zur Prüfung vorzulegen. Wenn nun eine genaue Beschreibung der Methoden und der bei der Untersuchung beobachteten Erscheinungen fehlt, so kann der Ueberprüfende kein Urtheil darüber erlangen, ob die Untersuchung mit der nöthigen Sachkenntniss ausgeführt wurde, oder nicht.

Ganz besondere Sorgfalt hat der Gerichtschemiker auf die bei seinen Untersuchungen nöthigen Reagentien, Filtrirpapier und Apparate zu verwenden. Die Reagentien, sowie das Filtrirpapier müssen vor ihrer Anwendung auf das Genaueste geprüft werden und dürfen nur dann verwendet werden, wenn sie absolut frei von jenen giftigen Substanzen sind, die man durch die Untersuchung nachzuweisen hat. Die Geräthschaften und Apparate, in denen die Untersuchungsobjecte behandelt werden, müssen mit der peinlichsten Genauigkeit gereinigt sein; die letzte Reinigung derselben soll der Gerichtschemiker unbedingt selbst vornehmen und nicht etwa von Fremden, z. B. vom Dienstpersonale; besorgen lassen, denn er muss ja sicher sein, dass die Reinigung eine vollständige ist, dass also die Gefässe und Apparate absolut nichts die Untersuchung Beeinträchtigendes enthalten. Ob zur Reinigung der genannten Utensilien Wasser genügt, oder ob dazu alkalische Laugen oder concentrirte Mineralsäuren verwendet werden müssen, wird der Chemiker nach der jeweiligen Beschaffenheit der zu reinigenden Gegenstände entscheiden müssen; für die Reinigung solcher Gefässe, in denen schon gifthaltige Objecte behandelt wurden, wird man sich wohl immer der Laugen und Mineralsäuren bedienen müssen und erst dann, wenn diese gehörig eingewirkt haben, ist das Ausspülen mit reinem Wasser vorzunehmen. Der vielfach verbreiteten Ansicht, es müssen zu gerichtlichen Untersuchungen nur ungebrauchte, ganz neue Gefässe verwendet werden, kann ich nicht beistimmen, weil ein neues ungebrauchtes Gefäss gar keine Garantie bietet, dass dasselbe frei von Substanzen sei, welche die Untersuchung beeinträchtigen können. Es muss also ein neues Gefäss mit derselben Sorgfalt gereinigt werden, wie ein solches, das bereits wiederholt im Laboratorium gebraucht wurde. Ich kann ja gar nicht wissen, ob in der aus der Glasfabrik kommenden, mit Staub bedeckten Flasche nicht Arsenikstaub enthalten ist, da doch in diesen Fabriken grosse Mengen von Arsenik verarbeitet werden.

Selbstverständlich wird man Glasgefässe oder Porcellangefässe, welche Sprünge haben, oder deren Glasur schadhaft geworden ist, für gerichtliche Untersuchungen als unbrauchbar erklären müssen, dagegen können bereits gebrauchte, aber nicht schadhafte Glas- und Porcellangefässe nach sorgfältiger Reinigung anstandslos wieder verwendet werden. In dem Gutachten ist ausdrücklich hervorzuheben, dass die verwendeten Reagentien geprüft und rein befunden, ferner dass Apparate und Gefässe sorgfältig gereinigt waren; würde diese Angabe nicht gemacht, so könnte der Einwand erhoben werden, dass das bei der Untersuchung gefundene Gift an den unreinen Gefässen geklebt habe oder mit den Reagentien eingeschleppt worden sei.

In Bezug auf die Reagentien sei noch Folgendes bemerkt: Vor nicht gar langer Zeit war man gezwungen, sich manche von diesen Reagentien selbst zu bereiten oder die käuflichen wenigstens zu reinigen, weil die im Handel vorgekommenen gewöhnlich nicht ganz rein waren; nun ist das besser geworden, es gibt nämlich zahlreiche Fabriken, die sich mit der Darstellung von reinen chemischen Präparaten für die wissenschaftlichen Laboratorien beschäftigen und die auch reine Reagentien für gerichtliche Untersuchungen liefern; man thut daher am besten, die kostbare Zeit zu sparen, die Reagentien aus solchen Fabriken zu beziehen und sich von ihrer Reinheit durch sorgfältige Prüfung zu überzeugen. Diese reinen Präparate kosten zwar oft schweres Geld, allein man kommt immer noch besser weg, dieses für dieselben zu bezahlen, als sich der Mühe zu unterziehen, sie selbst zu bereiten. Ganz entschieden aber muss ich betonen, dass man sich auf kein aus dem Handel bezogenes Präparat verlassen darf und wenn dasselbe noch so sehr als rein angepriesen wird, unter allen Umständen muss jedes Präparat vor seiner Anwendung geprüft, und wenn es nicht entspricht, verworfen werden.

Ueber die Form, in welcher ein giftiger Körper bei gerichtlichen Untersuchungen aus den Objecten abzuscheiden ist, lassen sich keine allgemeinen Regeln aufstellen, sondern nur gewisse Anhaltspunkte geben. Da es gebräuchlich ist, dem Gerichte wenigstens einen Theil des aus den Untersuchungsobjecten dargestellten Giftes als Beweismittel mit dem Gutachten vorzulegen, so soll die Form gewählt werden, welche auch einem Laien bekannt ist; so z. B. wird man Kupfer und Blei, wenn dieselben in Leichentheilen oder anderen Objecten vorhanden waren, als Metalle dem Gerichte abliefern, weil deren Eigenschaften Jedermann bekannt sind, während so manche mit sehr charakteristischen Eigenschaften begabte Verbindungen dieser Metalle dem gewöhnlichen Publikum ganz fremd sind; das Arsen wird nach altem Usus immer in der Form des Metallspiegels abgeliefert, desgleichen das Antimon. Ganz besonderes Gewicht ist darauf zu legen, dass das abgeschiedene Gift möglichst vielen, ja allen

für dasselbe charakteristischen Reactionen unterzogen werde, damit der Chemiker nicht den leisesten Zweifel darüber offen lasse, das Gift könnte eine andere chemische Substanz sein, als die, für welche er es ausgibt. Es genügt keineswegs, im Marsh-schen Apparat einen Metallspiegel darzustellen, um ihn, wenn er das Aussehen und einige andere physikalische Eigenschaften des Arsens besitzt, für einen Arsenspiegel zu erklären. Damit die Aussage mit einer für eine gerichtliche Untersuchung genügenden Sicherheit erfolgen darf, müsste dieser Spiegel noch einer Anzahl von wichtigen und beweisenden Reactionen unterzogen werden, welche für das Arsen absolut charakteristisch sind. Erst nach dem Zusammentreffen aller dieser Reactionen hätte die Aussage ihre Berechtigung. Jedem einsichtigen Chemiker wird es sofort einleuchten, wie wichtig es ist, bei einer gerichtlichen Untersuchung alle möglichen, für den abgeschiedenen Körper charakteristischen Reactionen vorzunehmen, um dessen chemische Natur sicherzustellen; für diesen Zweck soll das Material gar nicht gespart werden, es ist viel besser, die Anwesenheit eines Giftes durch alle erforderlichen Reactionen zu beweisen und dem Gerichte nichts davon zu übergeben, als ein schönes Präparat abzuliefern und die Natur desselben zweifelhaft zu lassen oder wenigstens nicht mit aller erdenklicher Schärfe sichergestellt zu haben.

In dem Gutachten muss ausdrücklich erwähnt werden, dass der abgeschiedene giftige Körper allen wesentlichen Reactionen unterzogen wurde und es müssen die bei diesen Reactionen aufgetretenen Erscheinungen genau beschrieben werden.

Ist ein giftiger Körper in den Untersuchungsobjecten aufgefunden worden, so hat es für das Gericht in der Mehrzahl der Fälle Interesse, die Quantität des vorhandenen Giftes zu kennen und es tritt dann an den Chemiker die Aufgabe heran, eine quantitative Bestimmung auszuführen. Häufig wird schon bei der Uebergabe des Untersuchungsobjectes die Frage nach der Quantität etwa vorhandenen Giftes gestellt, bisweilen aber wird diese Frage unterlassen. Es mag als Regel gelten, dass, wenn quantitativ bestimmbare Mengen von Gift in einem Untersuchungsobjecte sich zeigen, jedenfalls die quantitative Bestimmung derselben vorgenommen werden soll, weil die aus der quantitativen Analyse hervorgehende Zahl dem Gerichtsarzte und dem Richter für die weitere Beurtheilung des Falles von der grössten Wichtigkeit werden kann. Bei der quantitativen Analyse muss die beste der bestehenden Methoden angewendet werden; im Gutachten ist die Methode genau zu beschreiben, und es sind auch alle direct erlangten Zahlen anzuführen; es würde also z. B. bei einem Nachweise von Arsen nicht genügen, einfach zu sagen, dass so und so viel Arsen gefunden wurde, es müsste in diesem Falle vielmehr das Gewicht der verarbeiteten Objecte und das Gewicht der aus denselben abgeschiedenen arsensauren Ammoniak-Magnesia angegeben werden.

Je nachdem die vom Gerichte an den Chemiker gestellte Frage speciell oder allgemein gehalten ist, wird dieser im ersten Falle, wenn es sich um den Nachweis eines bestimmten Giftes handelt, von dem übergebenen Untersuchungsmateriale einen Theil für eine eventuelle Ueberprüfung reserviren, den ganzen Rest aber auf das in Frage stehende Gift untersuchen. Im anderen Falle dagegen, wenn auf mehrere, ja vielleicht auf alle chemisch nachweisbaren Gifte zu prüfen ist, wird eine Eintheilung des zu verarbeitenden Materiales geschehen müssen in so viel Theile, als verschiedene Gruppen von Giften existiren, deren jede eine besondere Methode der Auffindung erheischt; wir besitzen nämlich keine Methode, welche gestatten würde, in ein und demselben Materiale alle möglichen Gifte nachzuweisen. So z. B. wird man, wenn das zugewiesene Material nicht reichlich ist und die Frage allgemein auf das Vorhandensein giftiger Körper gestellt wurde, einen Theil zur Prüfung auf die Metallgifte und den Rest zur Untersuchung auf Phosphor, Cyanverbindungen und Pflanzengifte verwenden.

Es ist unbedingt nöthig, jede gerichtliche Untersuchung genau nach einem Plane vorzunehmen, den man sich unter Berücksichtigung der vom Gerichte gestellten Fragen bis in's Detail sorgfältig ausarbeitet; dieser Plan muss auf Alles Rücksicht nehmen, was zur Beantwortung der Fragen dienen kann und darf das Uebersehen irgend einer wichtigen Substanz nicht zulassen. Geradezu leichtsinnig müsste man es nennen, wenn ein Chemiker eine gerichtliche Untersuchung in Angriff nehmen würde, ohne vorher den Arbeitsplan festgestellt zu haben. Es könnte in einem solchen Falle sehr leicht geschehen, dass nach Beendigung der Untersuchung das Resultat sich als unzulänglich herausstellt, weil in Folge der mangelhaften Methode auf diesen oder jenen Körper oder auf bestimmte Reactionen nicht Rücksicht genommen wurde. Ist aber die Untersuchung beendet, so ist auch das Untersuchungsmaterial verarbeitet und man kann nun nicht wieder auf's Neue beginnen, wie bei einer gewöhnlichen chemischen Arbeit, für die man sich eben wieder neues Materiale verschaffen kann. Die Verlegenheiten, welche der Chemiker durch eine unzulängliche Untersuchung dem Gerichte und sich selbst bereiten kann, sind unabsehbar.

Nach Beendigung der Untersuchung hat der sachverständige Chemiker einen schriftlichen Bericht über die ausgeführte Arbeit, sowie ein Gutachten abzufassen und diese nebst den nicht verbrauchten Untersuchungsobjecten, sowie Proben von den Giften, wenn solche durch die Untersuchung aufgefunden wurden, dem Gerichte vorzulegen.

Das Schriftstück, welches den Bericht und das Gutachten enthält, muss so abgefasst sein, dass es eine vollständige Beurtheilung der Untersuchung ermöglicht, und zwar sowohl von Seite des Richters, was den formellen Theil betrifft, als

auch von Seite eines Chemikers,[1]) was den chemischen Theil anbelangt.

In dem Berichte über die Untersuchung muss daher ausführlich Folgendes berücksichtigt sein: 1. Die Uebernahme der Untersuchungsobjecte betreffend, ist anzugeben, ob man die letzteren direct bei einer Obduction oder Exhumation übernommen hat, oder ob dieselben zugestellt wurden und in diesem Falle, wie die Verwahrung und Verpackung beschaffen war, es sind die Gefässe, in denen die Gegenstände aufbewahrt waren, sowie deren Verschluss zu beschreiben, es ist besonders hervorzuheben, ob die angelegten Amtssiegel unverletzt waren oder nicht. 2. Die Beschaffenheit der Untersuchungsobjecte betreffend, ist deren Aussehen, sowie deren Gewicht anzugeben, besondere äussere Merkmale sind hervorzuheben. 3. In Betreff der chemischen Untersuchung ist anzugeben, wie viel von jedem einzelnen Untersuchungsobjecte zu jeder chemischen Operation verwendet wurde; alle benützten Methoden, sowie die bei der Arbeit beobachteten Erscheinungen (Reactionen) sind genau bis in's Detail zu beschreiben; bei quantitativen Bestimmungen sind die mittelst der Wage ermittelten Gewichte der gewogenen Verbindungen anzuführen, es ist ausdrücklich zu erwähnen, dass alle Gefässe, Apparate und sonstigen Utensilien, die mit dem Untersuchungsobjecte in Berührung kamen, sorgfältig gereinigt waren, ferner, dass das Filtrirpapier, sowie die Reagentien vor Beginn der Untersuchung geprüft wurden und dass nur als ganz rein befundene Materialien zur Verwendung kamen. Endlich ist noch anzugeben, dass während der ganzen Untersuchung das Material für Fremde absolut unzugänglich war, dass also, wenn der Gerichtschemiker sich aus dem Arbeitslocale entfernte, dasselbe versperrt wurde, so dass in die Untersuchungsobjecte von aussen nichts Fremdes gelangen konnte.

Das Gutachten, welches auf Grund der vorgenommenen Untersuchung verfasst wird und für den Richter den wesentlichsten Theil des ganzen Schriftstückes ausmacht, soll möglichst klar gehalten sein; in demselben sind zunächst kurz die Ergebnisse der Untersuchung aufzuzählen, ferner sind die vom Gerichte gestellten Fragen präcis zu beantworten; sind die Ergebnisse der Untersuchung nicht geeignet, eine präcise Beantwortung der Fragen zu ermöglichen, so ist dies ohne Umschweife ganz entschieden zu sagen.

Es soll noch ganz besonders darauf aufmerksam gemacht werden, dass der Chemiker bei der Abgabe gerichtlicher Gutachten sich strenge in den Grenzen halten soll, welche ihm durch seine Wissenschaft und ganz besonders durch die Resultate der von ihm vorgenommenen chemischen Untersuchung gesteckt sind; er

---

[1]) Es ist immer möglich und kommt gar nicht selten vor, dass das von einem Gerichtschemiker abgegebene Gutachten zur Ueberprüfung an einen zweiten Chemiker gelangt.

soll sich ja nicht in hypothetische, unerwiesene Folgerungen einlassen und unter keiner Bedingung in ein fremdes Gebiet, z. B. in das des Gerichtsarztes hineinwagen. Stellt das Gericht Fragen, welche nicht in die Competenz des Chemikers, sondern in die des Gerichtsarztes oder eines anderen Sachverständigen gehören (dergleichen kommt gar nicht selten vor), so muss der Chemiker entschieden deren Beantwortung ablehnen, die Ablehnung motiviren und dem Gerichte den Sachverständigen bezeichnen, in dessen Gebiet die Beantwortung der betreffenden Frage gehört.

Wenn gesagt wurde, dass der Bericht und das Gutachten ausführlich gehalten sein sollen und dass in denselben alles Wesentliche enthalten sein muss, so ist andererseits zu betonen, dass unnütze Weitschweifigkeit und die Anführung von unwichtigen, nebensächlichen Dingen entschieden zu vermeiden sind; je kürzer und präciser bei Berücksichtigung alles Wichtigen ein schriftliches Gutachten gehalten ist, desto mehr Werth besitzt es für den Richter und für diesen ist es ja bestimmt.

Vorprüfung.

Wenn schon bei einer gewöhnlichen chemischen Analyse der eigentlichen Untersuchung eine Vorprüfung mit grossem Nutzen vorausgeschickt wird, so ist bei gerichtlichen Untersuchungen eine solche Vorprüfung von viel grösserem Werthe, ja sie ist unentbehrlich, weil in vielen Fällen durch sie allein ein Fingerzeig gewonnen wird für die Richtung, in welcher die Untersuchung geführt werden muss. Diese Richtung zu präcisiren, ist aber bei gerichtlichen Untersuchungen deshalb von grösster Bedeutung, weil das Material nicht unbegrenzt, sondern beschränkt, ja oft kärglich zugemessen ist und weil man eben deshalb, wenn die Untersuchung in einer falschen Richtung geführt wurde, dieselbe nicht beliebig wiederholen kann, wenn man den falschen Weg merkt.

Wegen der Mannigfaltigkeit der Objecte, welche einer gerichtlichen Untersuchung unterzogen werden können, lässt sich eine einheitliche Methode für die Vorprüfung nicht angeben, die Methoden werden vielmehr für die verschiedenen Kategorien der Objecte sehr verschieden sein müssen; ebenso kann begreiflicher Weise nicht daran gedacht werden, für alle denkbaren Fälle gerichtlich chemischer Untersuchungen die Methode der Vorprüfung zusammenzustellen, es können vielmehr nur einige allgemeine Regeln besprochen werden, die sich auf grössere Gruppen von Substanzen beziehen.

Handelt es sich um chemische Präparate in fester oder flüssiger Form, [1]) so sind die physikalischen Eigenschaften, wie

[1]) Wenn Gase oder Gasgemische Gegenstand einer gerichtlichen Untersuchung werden sollten, so ist dieselbe nach den gebräuchlichen gasometrischen Methoden auszuführen. Wegen der Seltenheit des Falles

Farbe, Durchsichtigkeit, specifisches Gewicht, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Geruch, Geschmack u. s. w. zu ermitteln, bei festen Körpern, besonders wenn sie pulverförmig sind, sowie bei trüben Flüssigkeiten, ist entweder mit freiem Auge oder mit Hilfe des Mikroskopes zu bestimmen, ob sie aus einer Substanz bestehen oder ob sie Gemenge sind, bei Flüssigkeiten hat man zu ermitteln, ob sie sich vollständig verflüchtigen oder ob sie einen Rückstand hinterlassen. Weiters hat man die chemische Vorprüfung auszuführen: es wird die Reaction auf Lackmuspapier untersucht, das Verhalten in der Hitze geprüft und im Allgemeinen weiter so verfahren, wie es im I. Capitel, Seite 2, angegeben wurde. Ist das Präparat unorganischer Natur, so ist dasselbe nach den Regeln der qualitativen Analyse unter Zuhilfenahme der Löthrohranalyse, der Flammenreactionen und der Spectralanalyse zu bestimmen, und es ist zum Schlusse durch alle wichtigen und charakteristischen Reactionen zu beweisen, dass das Präparat zweifellos jene Substanz ist, für welche sie nach dem Ergebnisse der systematisch ausgeführten qualitativen Analyse gehalten wird. Wenn das zu untersuchende chemische Präparat eine organische Substanz repräsentirt, so ist deren chemische Natur zu ermitteln, d. h. es ist zu bestimmen, ob ein Alkohol, eine Säure, ein Alkaloid u. s. w. vorliegt, und es ist dann nach den Specialreactionen der betreffenden Körpergruppe das Präparat zu bestimmen, worauf wieder alle wesentlichen Reactionen zur Bestätigung vorgenommen werden müssen.

Werden verdächtige Speisen oder Getränke, Arzeneimittel, erbrochene Substanzen, Fäces, Leichentheile u. dgl. als Untersuchungsobjecte übergeben, so prüft man gleichfalls vor Allem die physikalischen Eigenschaften und die Reaction. Farbe und Geruch können häufig wichtige Fingerzeige zur Erkennung vorhandener Gifte abgeben; so kann man, wenn gelbe Substanzen vorhanden sind, Pikrinsäure, Auripigment, chromsaures Blei oder andere chromsaure Salze vermuthen, grüne Substanzen können arsenikhaltige Kupferfarben andeuten u. s. w. Durch den Geruch geben sich oft kund: Phosphor, Blausäure, Chloroform, Nitrobenzol, Carbolsäure, Brom, Jod, Schwefelsauerstoff u. s. w. Die Reaction auf Lackmuspapier kann einen Schluss auf das Vorhandensein von Säuren oder Alkalien zulassen.

Von sehr grossem Werth ist in vielen Fällen ein möglichst genaues mechanisches Durchsuchen der Untersuchungsobjecte, besonders, wenn es sich um Speisen, Getränke, Erbrochenes oder Leichentheile handelt. Wenn nämlich die giftigen Substanzen darin als gröbliche Pulver enthalten sind und sich daher nicht rasch auflösen konnten, so gelingt es häufig, noch unveränderte

---

habe ich das Capitel Gasanalyse in dieses Buch nicht aufgenommen, sondern verweise auf Bunsen's „Gasometrische Methoden", 2. Aufl. Braunschweig, Verlag von Vieweg & Sohn, 1877.

Körnchen des Giftes aufzufinden; dies gilt ganz besonders von der arsenigen Säure, der man ja bei Giftmorden noch immer relativ häufig begegnet. Das mechanische Durchsuchen der genannten Objecte geschieht am besten so, dass man Flüssigkeiten oder breiförmige Substanzen (die letzten nöthigenfalls mit etwas destillirtem Wasser vermischt, um sie dünnflüssiger zu machen) in einer flachen Glasschale dünn ausbreitet und dann recht sorgfältig von Stelle zu Stelle absucht; in manchen Fällen führt das Abschlämmen der genügend dünnflüssig gemachten Substanzen zum Ziele. Liegt Magen und Darm vor, so werden diese aufgeschnitten, auf einer reinen Glasplatte, mit der Innenseite nach oben, ausgebreitet und gleichfalls abgesucht, nachdem man mit einem reinen Spatel oder Glasstab den Schleimüberzug leise bei Seite gestreift hat; besonders häufig findet man in der Mitte gerötheter Stellen der Schleimhaut Körner von Arsenik sitzen. Hat man solche verdächtige Körnchen gefunden, so können sie allein schon genügen, um die chemische Untersuchung zu Ende zu führen, sie erleichtern die Arbeit ungemein, indem die ganze Manipulation mit den grossen Massen der Objecte, aus denen sie ausgesucht wurden, entfällt. Unter allen Umständen werden diese Körnchen zuerst mit wenig destillirtem Wasser abgespült, getrocknet, gewogen und sodann chemisch untersucht. Zuerst prüft man, ob diese Körnchen aus arseniger Säure bestehen, indem man versucht, durch Reduction mit Kohle einen Arsenspiegel darzustellen; zu diesem Behufe bringt man ein solches trockenes Körnchen in eine Reductionsröhre aus schwer schmelzbarem Glase von der Form, wie sie Fig. 14 darstellt; das im untersten Theile der Röhrenspitze befindliche Körnchen wird mit Splittern aus Holzkohle so weit bedeckt, dass dieselben den ganzen spitzen Theil des Rohres ausfüllen. Nun wird zuerst der Theil der Röhre, welcher die Kohle enthält, in der Gas- oder Spiritusflamme erhitzt und erst wenn die Kohle glüht, neigt man die Röhre so in die Flamme, dass auch das Körnchen erhitzt wird.

Fig. 14.

Wenn das Körnchen arsenige Säure ist, so verdampft es, der Dampf wird von der glühenden Kohle reducirt, und es entsteht über der Kohle in dem weiten Theile des Reductionsröhrchens ein Metallspiegel, resp. ein Arsenspiegel. Man hat in diesem Falle sich noch etwa zwei solcher Spiegel aus anderen Körnchen darzustellen und dieselben mit allen charakteristischen Reationen, die noch später angegeben werden, auf metallisches Arsen zu prüfen, ferner würden einige Körnchen allen für die arsenige Säure charakteristischen Reactionen zu unterziehen sein. Erweisen sich die gefundenen Körnchen nicht als Arsenik, dann sind sie nach den Regeln der qualitativen Analyse nach vorausgegangener Vorprüfung zu untersuchen.

Die Untersuchung solcher auffallender Körnchen oder Partikelchen erleichtert die Arbeit nicht nur dann, wenn es sich um Arsenik handelt, sondern auch in allen anderen Fällen und das ganz besonders, wenn sich der Verdacht auf ein bestimmtes Gift bezieht. Wenn z. B. der Verdacht besteht, dass eine Vergiftung mit Strychnin vorliegt, so kann die Auffindung einiger noch ungelöster Kryställschen von Strychnin in einem Speiserest oder im Mageninhalt die ganze Untersuchung wesentlich vereinfachen, weil man sofort mit den aufgefundenen Kryställchen die charakteristischen Reactionen auf Strychnin ausführen kann.

In manchen Fällen reicht die Vorprüfung allein aus, um die vom Gerichte gestellten Fragen vollständig zu beantworten und dann entfällt selbstverständlich jede weitere Untersuchung. Stellt z. B. das Gericht die Frage, ob in einem übergebenen Magen oder Darm ein Gift enthalten ist und ob dessen Menge hinreicht, einen Menschen zu tödten und der Chemiker findet bei der Vorprüfung in dem Inhalt der beiden Organe zahlreiche Körner, die sich als arsenige Säure erweisen und deren Menge die letale Dosis erreicht, so ist jede weitere Untersuchung überflüssig. Solche günstige Fälle kommen vor, sind aber immerhin nicht häufig; Eines wird durch die Vorprüfung immer erreicht, das ist eine Directive für die weitere eingehende Untersuchung.

Specieller Nachweis der wichtigsten Gifte.

Ist die Vorprüfung beendet, so geht man zur eigentlichen Untersuchung über, durch welche der qualitative Nachweis und die quantitative Bestimmung des in dem Untersuchungsobjecte vorhandenen giftigen Körpers bezweckt wird. Hat die Vorprüfung sichere Anhaltspunkte für die Gegenwart eines bestimmten Giftes oder eines Giftes aus einer bestimmten Körpergruppe ergeben, so richtet man die weitere Untersuchung dem entsprechend ein; sind solche Anhaltspunkte nicht gewonnen worden und ist vom Gerichte die Frage nur allgemein auf das Vorhandensein von Gift gestellt worden, so muss die Untersuchung systematisch mit Rücksicht auf alle chemisch nachweisbaren Gifte ausgeführt werden, wobei die Eintheilung des vorhandenen Materials je nach dessen Menge in zwei oder mehrere Portionen zu geschehen hat. Ist das Material beschränkt, so verwendet man einen Theil desselben zur Prüfung auf ätzende Säuren und Alkalien, auf Phosphor, Blausäure, sowie andere durch Destillation abzuscheidende Gifte, endlich auf Alkaloide, wobei man zuerst destillirt, im Destillate die flüchtigen Gifte aufsucht und den Destillationsrückstand auf Säuren, Alkalien und Pflanzengifte prüft; den zweiten Theil benützt man zur Prüfung auf Gifte aus der Gruppe der schweren Metalle. Verfügt man jedoch über reichlicheres Materiale, so ist es zweckmässig, für jede Gruppe der genannten Gifte einen separaten Theil des Untersuchungsobjectes zu verwenden

und mehrere Untersuchungen gleichzeitig nebeneinander auszuführen, wodurch wesentlich an Zeit gewonnen wird.

Es folgt nun die Beschreibung der Methoden, durch welche die wichtigsten Gifte abgeschieden und erkannt werden können. Es sind dazu die Gifte in IV Gruppen gebracht: die I. Gruppe umfasst die durch Destillation aus saurer Flüssigkeit zu gewinnenden Gifte, die II. Gruppe umfasst die Metallgifte, die III. Gruppe die Pflanzengifte, endlich die IV. Gruppe die ätzenden Säuren und Alkalien.

I. Flüchtige, durch Destillation aus saurer Flüssigkeit abscheidbare Substanzen.

In diese erste Gruppe sollen die folgenden Substanzen einbezogen werden: Phosphor, Blausäure, Carbolsäure, Nitrobenzol, Aethylalkohol, Chloroform. Dieselben können dem Chemiker entweder für sich im reinen Zustande, oder aber mit den verschiedensten Substanzen vermengt, zur Untersuchung übergeben werden, je nachdem dies gerade die Verhältnisse der gerichtlichen Untersuchung erheischen.

Zur Abscheidung dieser flüchtigen Körper aus Gemengen, sowie aus Leichentheilen dient der in Fig. 15 abgebildete Apparat, welcher im Wesentlichen aus der gläsernen Kochflasche *A*, einem gläsernem Liebig'schen Kühlapparat und der zur Aufnahme des Destillates bestimmten Vorlage *B* besteht. Die Kochflasche *A* und der Kühler sind mittelst durchbohrter Korke und einer gebogenen Glasröhre dicht miteinander verbunden in der Weise, wie es die Zeichnung ausdrückt.

Das Untersuchungsobject wird, nachdem es in passender Weise mechanisch vorbereitet, etwa verkleinert und durch Zusatz von Wasser genügend dünnflüssig gemacht ist, in die Kochflasche *A* gebracht und diese, nachdem der Kühlapparat und die Vorlage angefügt sind, erhitzt. Die Kochflasche wird, um deren Zerspringung zu verhindern, nicht direct der Flamme ausgesetzt, sondern auf ein Drahtnetz, oder auf eine sehr poröse Thonplatte gestellt, unter welcher der Brenner angebracht ist; während der Destillation wird durch einen den Kühler continuirlich durchfliessenden Strom von kaltem Wasser gekühlt. Die Destillation ist (wegen der Erkennung des Phosphors) im Finstern vorzunehmen, also zur Nachtzeit, wenn man nicht über ein Finsterzimmer verfügt. Sollte die Masse während des Kochens heftig stossen, so kann man diesem Uebelstande durch Eintragen von reinen Glasperlen in das Kochgefäss begegnen; stark schäumende Flüssigkeiten destillirt man, um das Ueberschäumen zu verhüten, aus geräumigen Gefässen. Bisweilen ist es zweckmässig, durch das erhitzte Destillirgefäss *A* während der Destillation einen Strom von Wasserdampf zu leiten; um dies zu ermöglichen, wird *A* mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel geschlossen, dessen eine Bohrung das von einem Kochkolben kommende Rohr trägt, in dem destillirtes Wasser gekocht wird, während in der andern Bohrung das zum Kühler führende Rohr steckt.

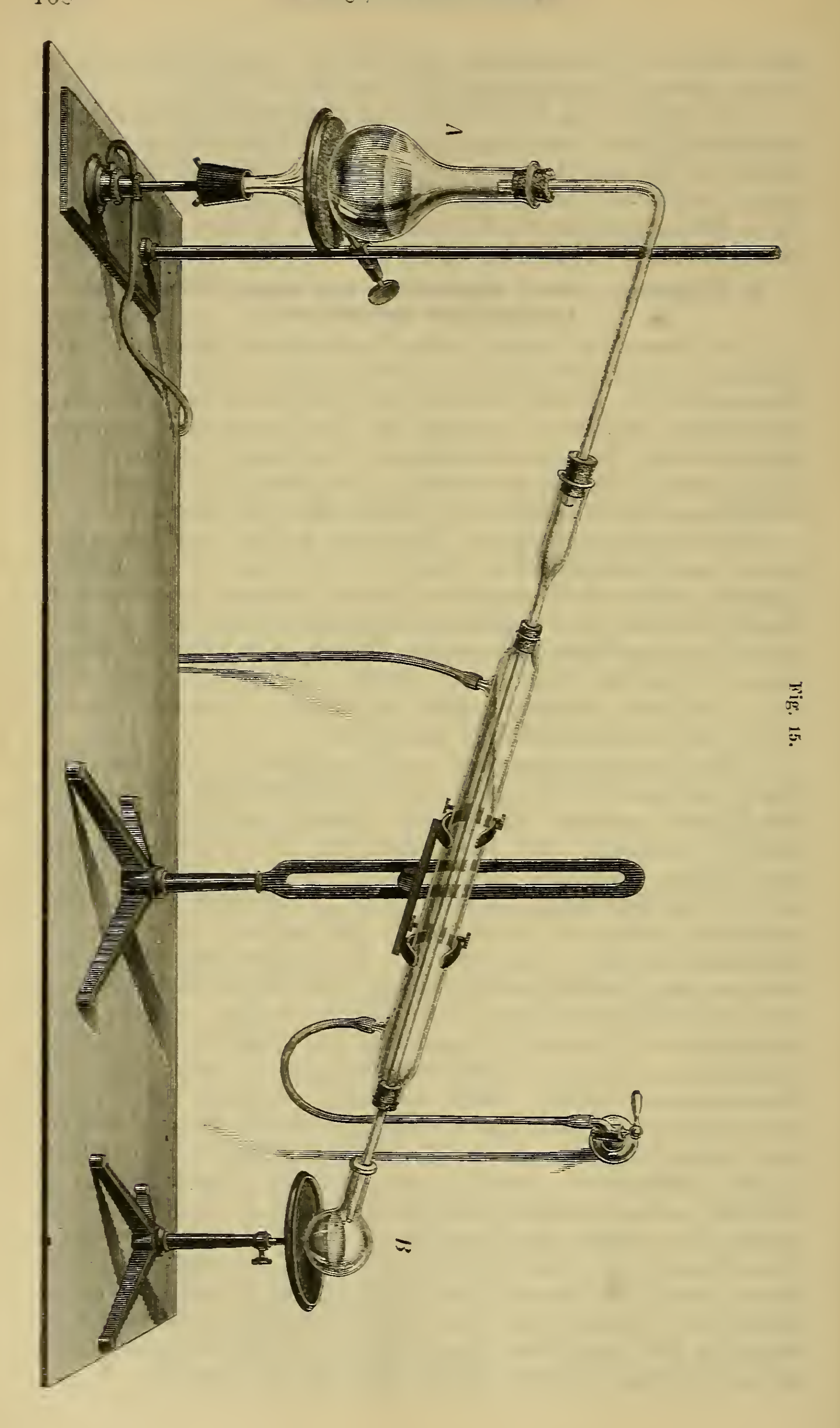


Fig. 15.

Phosphor.

Es ist bekannt, dass der gewöhnliche oder farblose Phosphor in der Industrie zur Erzeugung der Zündhölzchen ausgedehnte Verwendung findet und dass er wegen seiner Giftigkeit in der Form der sogenannten Phosphorpasta (aus Phosphor, Mehl. Wasser und geröstetem Fett bestehend) zur Vertilgung von Mäusen, Ratten und anderen lästigen Thieren gebraucht wird. Demnach kann Jedermann Phosphor leicht erlangen, zum Mindesten in der Form von Zündholzköpfchen, und es kommen in Folge dessen Morde und Selbstmorde mit Phosphor gar nicht selten vor.

Eigenschaften des farblosen Phosphors. Derselbe kommt im Handel gewöhnlich in Form von Stangen vor, die verschieden dick sind. Frisch bereitet und im Dunkeln aufbewahrt, sind diese Stangen farblos oder schwach gelblich und vollkommen durchsichtig, wenn sie aus dem flüssigen Zustande langsam erstarrten, dagegen trübe und fettglänzend, wenn die Erstarrung rasch vor sich ging. Nach längerem Aufbewahren unter Wasser, bei Zutritt von Luft und Licht, werden die Phosphorstangen undurchsichtig, indem sie sich allmälig mit einer weissen Kruste überziehen; diese letztere ist nichts Fremdes, sie ist Phosphor, der sich von den vom Sauerstoff der Luft angefressenen Stangen abbröckelt. Der Phosphor ist bei niederer Temperatur spröde, bei 15° C. wird er wachsweich, lässt sich biegen und mit dem Messer schneiden; sein specifisches Gewicht beträgt 1·83, er schmilzt bei 44·3° C. und siedet bei 290° C. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt er sich spurenweise, beim Kochen mit Wasser gehen ganz beträchtliche Mengen von Phosphordampf mit den Wasserdämpfen über. Im Wasser ist der Phosphor kaum löslich, in Aether, Benzol, Terpentinöl und anderen flüchtigen Oelen, sowie in fetten Oelen löst sich etwas Phosphor auf, sehr leicht löst er sich in Schwefelkohlenstoff.

An der Luft leuchtet der Phosphor im Finstern und stösst dabei Dämpfe aus, welche knoblauchartig riechen: dieses Leuchten ist für den Phosphor sehr charakteristisch, es beruht auf einer langsamen Oxydation, bei welcher phosphorige Säure gebildet wird.[1]) Wenn Phosphor an der Luft etwas über seinen Schmelzpunkt erwärmt wird, so entzündet er sich und verbrennt unter Entwicklung eines intensiven, blendenden Lichtes zu Phosphorsäureanhydrid, welches dichte weisse Wolken bildet: wegen seiner leichten Entzündlichkeit wird der Phosphor als eine feuergefährliche Substanz stets unter Wasser aufbewahrt. Phosphordämpfe wirken auf manche Metallsalze kräftig reducirend, so z. B. scheiden sie aus einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silber einen schwarzen Niederschlag ab, der aus metallischem Silber und Phosphorsilber besteht.

---

[1]) Wenn der Luft gewisse Gase oder Dämpfe, wie Schwefelwasserstoff, Alkohol, Aether, Terpentinöl, Carbolsäure u. dgl. beigemengt sind, so leuchtet der Phosphor darin nicht.

Durch geeignete Einwirkung von Licht und Wärme auf den gewöhnlichen Phosphor entsteht eine eigenthümliche allotrope Modification des Phosphors, welche rother oder auch amorpher Phosphor genannt wird. Während der gewöhnliche Phosphor für den thierischen Organismus ein heftiges Gift ist, hat sich der rothe Phosphor als nicht giftig erwiesen.

Die Oxydation des gewöhnlichen Phosphors erfolgt an der Luft rasch, wenn derselbe fein vertheilt ist; zuerst entsteht phosphorige Säure und dann Phosphorsäure. Der Nachweis einer stattgehabten Phosphorvergiftung lässt sich nur durch die Auffindung von unoxydirtem Phosphor, eventuell von phosphoriger Säure führen, die Gegenwart von Phosphorsäure im Untersuchungsobjecte ist für eine solche Vergiftung keineswegs beweisend, weil diese Säure einen normalen und sehr verbreiteten Bestandtheil der Thiere und Pflanzen ausmacht. Die Prüfung auf Phosphor soll aus diesen Gründen immer sofort nach Empfang der Untersuchungsobjecte vorgenommen werden, damit nicht durch längeres Aufbewahren die Oxydation des Phosphors erfolge und dadurch der Nachweis der Phosphorvergiftung vereitelt werde.

Zum Nachweis des Phosphors bedient man sich der Eigenschaften, leicht zu verdampfen, im Dunkeln zu leuchten und aus neutraler Silberlösung Phosphorsilber zu fällen. Vor Allem prüft man die Untersuchungsobjecte, ob sie nach Phosphor riechen und ob beim Umrühren derselben mit einem Glasstabe Leuchten im Dunkeln zu beobachten ist. Ferner bringt man nach dem Vorschlage von Scherer eine kleine Menge von dem Untersuchungsobjecte in einen kleinen Kolben, hängt in denselben einen mit neutraler Lösung von salpetersaurem Silber benetzten Streifen von Filtrirpapier, verkorkt dann lose und erwärmt auf circa 40° C. Schwärzt sich das Papier nach längerer Zeit nicht, so ist gewiss kein unveränderter Phosphor vorhanden, da die geringsten Spuren desselben in Folge der Bildung von Phosphorsilber die Silberlösung schwärzen. Wenn das Papier geschwärzt wird, so kann Phosphor vorhanden sein, doch könnte die Schwärzung auch durch Schwefelwasserstoff, Ameisensäure oder reducirende flüchtige Fäulnissstoffe entstanden sein; die Gegenwart von Schwefelwasserstoff liesse sich durch ein mit Bleizuckerlösung getränktes Filtrirpapier ermitteln, welches schwarz oder wenigstens braun werden müsste, wenn Schwefelwasserstoff vorhanden ist.

Methode von Mitscherlich. Nach dieser Voruntersuchung nimmt man den Nachweis des Phosphors immer nach dem Verfahren von Mitscherlich vor. Dieses beruht darauf, dass sich Phosphor beim Kochen mit Wasser reichlich verflüchtigt und dass die entweichenden Dämpfe bei der Berührung mit der Luft leuchten. Das zu untersuchende Object (Speisen, Getränke, Magen- und Darminhalt, Blut, zerkleinerte Organe, Erbrochenes, Urin) wird, wenn nöthig, durch Zusatz von Wasser genügend

dünnflüssig gemacht, mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einer Lösung von Weinsäure angesäuert und darauf in dem Seite 168, Fig. 15, abgebildeten Apparate der Destillation unterworfen. Der Apparat muss in einem vollkommen finsteren Raume aufgestellt sein; wenn man also nicht über ein Zimmer verfügt, das sich durch Fensterladen vollkommen verfinstern lässt, so nimmt man die Destillation zur Nachtzeit vor. Die zum Erhitzen des Destillirkolbens verwendete Gasflamme wird zweckmässig durch einen geeigneten Schirm verdeckt, damit nicht durch Spiegelung der Flamme in den Glasröhren des Kühlapparates ein Leuchten vorgetäuscht werde. Ist in dem Untersuchungsobjecte Phosphor enthalten, so beobachtet man alsbald nach dem Beginnen des Siedens im Kühlrohre ein deutliches Leuchten, welches im Kühlrohre hin und her wandert, indem durch das mehr oder minder energische Sieden die Berührungsstelle der noch nicht condensirten Dämpfe mit der atmosphärischen Luft ihren Platz wechselt. Dieses Leuchten ist für den Phosphor die empfindlichste und charakteristischeste Reaction; es hält selbst bei sehr kleinen Mengen lange Zeit an, wenige Milligramme Phosphor genügen, um die Erscheinung des Leuchtens ¹/₄ Stunde und selbst länger zu zeigen.

Manche Substanzen verhindern das Leuchten der Phosphordämpfe, wie bereits erwähnt wurde; die leicht flüchtigen, wie Aether und Alkohol, verhindern es nur vorübergehend, da sie bald abdestilliren. Wenn sie vollständig überdestillirt sind, tritt das Leuchten auf, Terpentinöl verhindert das Leuchten dauernd. In der Vorlage des Destillirapparates sammelt sich ein Destillat an, welches, wenn Phosphor in der untersuchten Substanz enthalten ist, kleine Phosphorkügelchen und phosphorige Säure enthält, die durch Oxydation der Phosphordämpfe an der Luft entstanden ist. Ist eine nennenswerthe Menge von Phosphor überdestillirt, so kann man die einzelnen Kügelchen durch Erwärmen unter Wasser zusammenschmelzen, wägen, dann einen Theil in ein Röhrchen einschmelzen und dem Gerichte vorlegen, den andern Theil auf seine leichte Entzündlichkeit, Löslichkeit u. s. w. prüfen.

Das wässerige Destillat, welches phosphorige Säure und eventuell suspendirte Partikelchen von Phosphor enthält, liefert, wenn es mit frisch bereitetem Chlorwasser versetzt wird und mit diesem einige Stunden stehen bleibt, Phosphorsäure in Folge der Oxydation, welche das Chlor bei Gegenwart von Wasser bewirkt. Dampft man das mit Chlorwasser behandelte Destillat bis auf ein geringes Volumen ein, so kann man mit der so gewonnenen concentrirteren Lösung die folgenden zwei Reactionen auf Phorphorsäure vornehmen:

1. Man versetzt in einer Eprouvette eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniak mit so viel Salpetersäure, dass der beim ersten Säurezusatz entstehende weisse Niederschlag sich wieder

löst und fügt zu diesem Reagens, das klar und farblos sein muss [1]), die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit, worauf man gelinde erwärmt. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure wird die Flüssigkeit bald intensiv gelb, und es entsteht allmälig ein gelber Niederschlag. Da dieser Niederschlag in einem Ueberschusse von Phosphorsäure löslich ist, so darf man vor der Phosphorsäurelösung zum Reagens nur tropfenweise zusetzen.

2. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt, bis sie deutlich darnach riecht, wenn sie trüb ist, filtrirt und zum Filtrate werden einige Tropfen Magnesiamixtur [2]) hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht nach heftigem Schütteln ein krystallinischer Niederschlag von phosphoraurer Ammoniak-Magnesia.

Die Methode von Mitscherlich erlaubt, minimale Mengen von Phosphor nachzuweisen, und sie ist, wenn die Leuchterscheinung auftritt, für das Vorhandensein des Phosphors vollkommen beweiskräftig. Da aber das Leuchten durch die Gegenwart mancher Stoffe verhindert wird, so kann man, wenn das Leuchten bei der Destillation nicht beobachtet wurde, noch nicht auf die Abwesenheit des Phosphors schliessen, weil es ja möglich wäre, dass solche störende Substanzen in dem Untersuchungsobjecte vorhanden sind.

Methode von Dusart und Blondlot. Wenn durch die Methode von Mitscherlich Phosphor aus irgend einem Grunde nicht nachgewiesen werden kann, so ist das Untersuchungsobject nach einem von Dusart und Blondlot angegebenen Verfahren weiter zu untersuchen, welches den störenden Einflüssen von Alkohol, Aether, Carbolsäure, Terpentinöl u. s. w. nicht unterliegt, und welches ferner auch erlaubt, die Gegenwart phosphoriger Säure zu constatiren. Dieses Verfahren beruht darauf, dass bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, also bei der Einwirkung einer Mischung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, ein Gasgemische entsteht, welches in einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber einen schwarzen Niederschlag hervorbringt, der aus Silber und Phosphorsilber besteht und dass dieses Phosphorsilber beim weiteren Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure ein Gasgemenge liefert, das mit grüner Flamme brennt oder doch eine Flamme gibt, deren Kegel deutlich smaragdgrün gefärbt ist.

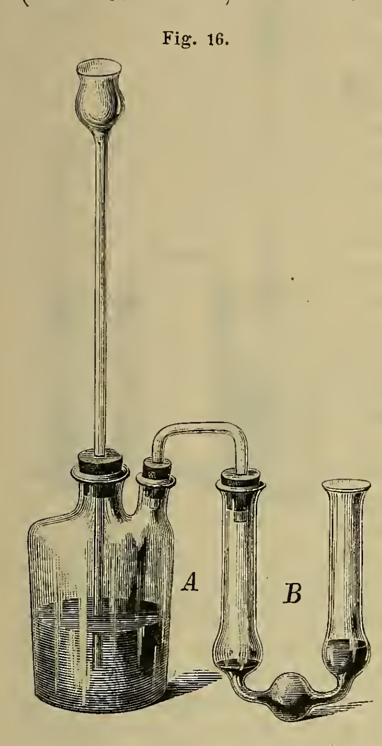
---

[1]) Ist das Reagens gelb, so enthält es an sich schon eine Spur Phosphorsäure, man muss es dann 24 Stunden stehen lassen, von dem geringen gelben Niederschlag abfiltriren und erst das farblose Filtrat verwenden.

[2]) Die Magnesiamixtur wird, wie folgt, bereitet: Eine Lösung von Chlormagnesium oder schwefelsaurer Magnesia wird mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, worauf man so viel Chlorammoniumlösung zugibt, dass der Niederschlag von Magnesiumhydroxyd sich wieder löst. Die filtrirte Flüssigkeit kann sofort verwendet werden.

Zur Ausführung der Methode bedient man sich zunächst des in Fig. 16 abgebildeten Apparates. In die geräumige zweihalsige Woulf'sche Flasche *A* bringt man das Untersuchungsobject (wenn es fest ist, im zerkleinerten Zustande und mit viel Wasser dünnflüssig gemacht) gibt reines, phosphorfreies Zink zu, giesst dann durch die Trichterröhre verdünnte, reine Schwefelsäure ein und befestigt mittelst der Stöpsel dicht den Peligot'schen Absorptionsapparat *B*, in welchem sich eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silber befindet. Es beginnt bald eine Gasentwicklung und wenn Phosphor oder phosphorige Säure in der zu untersuchenden Substanz enthalten ist, so gelangt ein phosphorhaltiges Gasgemenge in die Silberlösung und erzeugt dort Phosphorsilber. Wenn die Gasentwicklung nachlässt, giesst man durch das Trichterrohr eine neue Portion verdünnter Schwefelsäure nach. Nach ungefähr zwölfstündiger Dauer der Gasentwicklung wird der in *B* entstandene Silberniederschlag weiter auf Phosphor geprüft, denn das Entstehen eines schwarzen Niederschlages kann noch nicht als ein Beweis für das Vorhandensein von Phosphor oder phosphoriger Säure gelten, weil Schwefelwasserstoff in der Silberlösung schwarzes Schwefelsilber erzeugt und manche flüchtige reducirende Substanzen zur Abscheidung von fein vertheiltem, schwarzen metallischen Silber Veranlassung geben können.

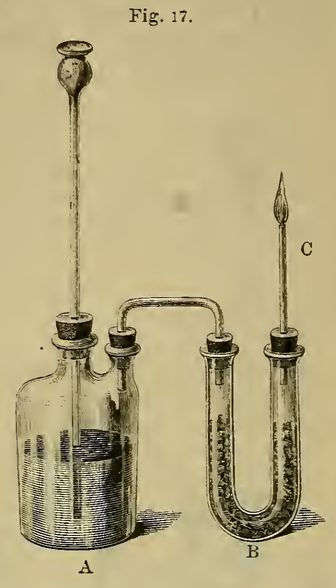
Fig. 16.



Die Untersuchung des Silberniederschlages geschieht in einem Apparate, wie ihn Fig. 17 darstellt. Der Apparat besteht aus der Woulf'schen Flasche *A*, welche ein Trichterrohr trägt und mit dem U-förmigen Rohre *B* dicht verbunden ist; in diesem U-Rohre befinden sich Bimssteinstücke, die mit concentrirter Kalilauge getränkt sind, in dem einen Ende steckt ein Porcellanröhrchen *C* von engem Lumen. Die Flasche *A* wird mit phosphorfreiem Zink und verdünnter Schwefelsäure beschickt: es findet bald Gasentwicklung statt, das Gas nimmt seinen Weg durch die Röhre *B* und entweicht durch das Porcellanröhrchen *C*, wo es, wenn die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, angezündet werden kann; es muss mit farbloser Flamme brennen. Wäre das Zink nicht absolut frei von Phosphor, so

würde man bei der Beobachtung der Flamme im Finstern einen grünen Flammenkegel bemerken und dann wäre der Apparat für die Prüfung des Silberniederschlages nicht geeignet, er müsste mit neuem Materiale beschickt werden, welches eine farblose Wasserstoffflamme liefert. Ist der Apparat mit einer farblosen Flamme im Gange, so trägt man den in Wasser suspendirten Silberniederschlag durch das Trichterrohr ein und beobachtet nun im finstern Zimmer die Flamme, welche, wenn der Niederschlag phosphorhaltig ist, alsbald einen grünen Kegel bekommt, der im Finstern sehr deutlich wahrnehmbar ist und lange Zeit anhält. Für das Gelingen des Versuches ist die Beobachtung in einem finstern Zimmer, also eventuell bei Nachtzeit nöthig, ferner darf das Gas keinen Schwefelwasserstoff enthalten (daher muss es seinen Weg durch die mit Kalilauge beschickte Röhre *B* nehmen, welche den Schwefelwasserstoff absorbirt), endlich darf die Flamme nicht aus einer Glasröhre herausbrennen, weil sie sonst vom Natrongehalte des Glases gelb wird; nach meinen Erfahrungen eignet sich am besten ein dünnes Porcellanröhrchen, das man vor dem Versuche mit destillirtem Wasser gut wäscht und dann ausglüht.

Fig. 17.



Nach dem Dusart-Blondlot'schen Verfahren kann die ursprüngliche Substanz, sowie das nach der Mitscherlich'schen Methode erhaltene Destillat und auch der im Destillirkolben verbleibende Rückstand untersucht werden. Erhält man eine grüne Flammenfärbung, so kann dieselbe sowohl von Phosphor als von phosphoriger Säure herrühren; welcher von den beiden Körpern in der untersuchten Substanz vorhanden war, ist durch diese Methode nicht zu entscheiden und man müsste, wenn es darauf ankäme, die Anwesenheit von unverändertem Phosphor zu erweisen, eine von Fresenius und Neubauer angegebene Modification des Verfahrens anwenden.

Verfahren von Fresenius und Neubauer. Nach diesem Verfahren wird aus dem erwärmten Untersuchungsobjecte der Phosphor in einem Kohlensäurestrome verdampft, die Phosphordämpfe werden in Silberlösung geleitet und der daselbst entstehende Niederschlag wird dann weiter untersucht. Man bringt das Untersuchungsobject in einen geräumigen Kochkolben, fügt verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und, wenn nöthig, so viel Wasser zu, dass die Masse recht dünnflüssig wird; hierauf setzt man einen doppelt durchbohrten Stöpsel auf; in der einen Bohrung

desselben steckt ein bis zum Boden des Kolbens reichendes Rohr, die andere Bohrung trägt ein rechtwinklig gebogenes, dicht unter dem Stöpsel endendes Rohr, mit dem ein Peligot'scher Absorptionsapparat verbunden ist, welcher neutrale Silberlösung enthält. Durch den Kolben wird aus einem continuirlichen Kohlensäureapparat ein andauernder Strom von gewaschener Kohlensäure geleitet; ist die Luft verdrängt, so erwärmt man den Kolben auf einem Wasserbade und setzt die Operation mehrere Stunden fort. Wenn freier Phosphor zugegen ist, so verdampft derselbe, gelangt unverändert (da durch die Kohlensäure seine Oxydation verhindert wird) in die Silberlösung und erzeugt dort den schwarzen Niederschlag von Phosphorsilber. Dieser Niederschlag ist auf einem Filter zu sammeln, mit Wasser zu waschen und in dem Apparate Fig. 17 (Seite 174) zu prüfen, wie dies schon angegeben wurde.

Der systematische Vorgang bei der Untersuchung auf Phosphor wäre demnach folgender: Man führt zuerst die Vorprüfung aus, wendet dann die Methode von Mitscherlich an, wenn diese kein positives Resultat gibt, das Verfahren von Fresenius und Neubauer und, wenn auch dieses nicht die Gegenwart von Phosphor ergibt, zuletzt die Methode von Dusart und Blondlot. Tritt bei der Anwendung der letzteren die grüne Flammenfärbung auf, so rührt sie, wenn nach den Mothoden von Mitscherlich, Neubauer und Fresenius Phosphor nicht nachgewiesen werden konnte, von phosphoriger Säure her.

Quantitative Bestimmung des Phosphors. Soll eine quantitative Bestimmung des Phosphors ausgeführt werden, so wendet man am zweckmässigsten das folgende, von Scherer modificirte Mitscherlich'sche Verfahren an: Der Destillirkolben (siehe Fig. 15, Seite 168) ist mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen, durch dessen eine Bohrung ein Glasrohr bis in die Flüssigkeit ragt; sie dient dazu, aus einem continuirlichen Kohlensäureapparate während der Destillation einen langsamen Strom von Kohlensäure durchzuleiten. Die Vorlage ist mittelst einer Bohrung eines doppelt durchbohrten Korkes an dem Kühlapparate dicht befestigt; die zweite Bohrung nimmt ein Rohr auf, das in einen Peligot'schen Absorptionsapparat mündet, welcher etwas neutrale Silberlösung enthält. In der Vorlage sammeln sich Kügelchen des condensirten Phosphors, in den Peligot'schen Absorptionsapparat gelangen Spuren von Phosphordampf, die im Kühler nicht condensirt wurden und gehen bei der Einwirkung der Silberlösung in Phosphorsilber und Phosphorsäure über.

Man erwärmt nach beendeter Destillation die Vorlage gelinde, um die einzelnen kleinen Phosphorkügelchen durch Schmelzen zu einer Kugel zu vereinigen, lässt erkalten, nimmt die Phosphorkugel aus dem Destillate, spült mit Wasser und Alkohol ab, trocknet vorsichtig zwischen Fliesspapier und wägt in einem mit Wasser gefüllten, tarirten Gefässe, das man, um während des Wägens Verdampfung zu verhindern, mit einem Glasstöpsel dicht verschliesst. Ist die

Menge des überdestillirten Phosphors sehr gering, so wird unter andauerndem Kohlensäurestrome durch Erhitzen der Vorlage der Phosphor aus dieser in den Peligot'schen Absorptionsapparat überdestillirt [1], der Phosphor durch Oxydation in Phosphorsäure übergeführt und schliesslich in der Form der phosphorsauren Magnesia gewogen. Der Inhalt des Peligot'schen Apparates wird zu diesem Zwecke mit Salpetersäure versetzt und auf ein sehr kleines Volumen verdampft: die rückständige kleine Menge Flüssigkeit wird dann in Wasser gelöst, durch Ausfällen mit Salzsäure vom Silber befreit und vom Chlorsilber abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak in grossem Ueberschusse versetzt, mit Magnesiamixtur gefällt und 12 Stunden ruhig hingestellt. Nach dieser Zeit bringt man den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit aus, trocknet, glüht und wägt ihn: das Filter ist getrennt vom Niederschlage einzuäschern, das Glühen geschieht in einem Porcellantiegel. Da 1 Molekulargewicht pyrophosphorsaurer Magnesia ($P_2O_7Mg_2$) 2 Atome Phosphor enthält, so hat man für je 222 Gewichtstheile der ersteren 62 Gewichtstheile Phosphor in Rechnung zu bringen.

Blausäure und andere giftige Cyanverbindungen.

Aus der grossen Zahl der bekannten Cyanverbindungen kommen für die gerichtlichen Untersuchungen in erster Linie die Blausäure (Cyanwasserstoff) und das Cyankalium in Betracht, denn diese beiden heftigen Gifte kann sich heut zu Tage fast Jedermann leicht beschaffen und deshalb kommen Morde und Selbstmorde mit diesen Substanzen ziemlich häufig vor. Durch die stetig sich mehrende Verbreitung chemischer Kenntnisse ist die Bereitungsweise der Blausäure aus dem unschädlichen gelben Blutlaugensalz und Schwefelsäure eine weithin bekannte chemische Operation geworden und durch die ausgedehnte Anwendung des Cyankaliums in der Photographie und in der Galvanoplastik ist dasselbe als ein vielgebrauchter Handelsartikel nicht schwer zu erlangen.

Während die einfachen Metallcyanide, wie Cyankalium, Cyanzink und jene Doppelcyanide, welche durch Zersetzung mit Säuren schon in der Kälte Blausäure liefern, wie Kaliumsilbercyanid, Kaliumgoldcyanid u. s. w., sehr giftig sind, verhalten sich jene Doppelcyanide, welche bei der Einwirkung verdünnter Säuren in der Kälte keine Blausäure geben, dem thierischen Organismus gegenüber nicht als Gifte, sondern sie werden in Dosen von mehreren Grammen von einem Menschen anstandslos vertragen: hieher gehören das gelbe und rothe Blutlaugensalz, das Berlinerblau und das Turnbullsblau.

---

[1]) Diese nochmalige Destillation geschieht deshalb, weil bei der ersten Destillation des Untersuchungsobjectes, das gewöhnlich Posphorsäure enthält, leicht etwas übergespritzt sein könnte, wodurch man dann ein zu hohes, also ein unrichtiges Resultat erhielte.

Eigenschaften der Blausäure. (CNH.) Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, bei 26·5° C. siedende Flüssigkeit, von heftigem, bittermandelartigen Geruche, sie ist brennbar und brennt an der Luft mit violetter Flamme; mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in jedem Verhältnisse; nicht zu verdünnte wässerige Lösungen sind brennbar, die wässerigen Lösungen der Blausäure röthen Lackmuspapier nur schwach. Selbst sehr verdünnte Blausäurelösungen besitzen den charakteristischen Blausäuregeruch, der aber bei längerem Aufbewahren der Lösung stetig abnimmt und endlich verschwindet, indem sich die Blausäure zersetzt unter Aufnahme der Elemente des Wassers und Bildung von ameisensaurem Ammonium und einer braunen, flockig sich abscheidenden Substanz. Durch Zusatz sehr geringer Mengen einer Mineralsäure kann man die Blausäurelösung haltbar machen; concentrirte Mineralsäuren dagegen beschleunigen die Zersetzung, besonders in der Wärme.

Die Blausäure liefert mit Guajaktinctur und Kupfervitriol eine charakteristische Reaction, sie liefert ferner nach entsprechender Behandlung die Berlinerblau- und Rhodan-Reaction. Diese zum Nachweise der Blausäure dienenden Reactionen werden weiter unten behandelt werden.

Eigenschaften des Cyankaliums. (KCN.) Das chemisch reine Cyankalium krystallisirt in farblosen Würfeln, es ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfliesst an der Luft, ist in absolutem Alkohol fast unlöslich, in heissem, wasserhaltigen Alkohol ziemlich leicht löslich; die Lösungen reagiren stark alkalisch und riechen an der Luft nach Blausäure, indem die Kohlensäure der Luft zersetzend einwirkt, kohlensaures Kalium und freie Blausäure bildend. Beim langen Aufbewahren des Cyankaliums in schlecht verschlossenen Gefässen zersetzt sich dasselbe fortwährend unter der Einwirkung der Kohlensäure und Feuchtigkeit der athmosphärischen Luft. Verdünnte Säuren zerlegen das Cyankalium unter Abscheidung von Blausäure, welche durch Destillation gewonnen und nachgewiesen werden kann. Das Cyankalium zeigt die Reactionen des Kaliums, färbt also auch die Flamme violett und gibt das Kaliumspectrum; es gibt ferner vermöge seiner chemischen Natur als Cyanid nach dem Ansäuern mit Essigsäure die Guajakreaction, nach dem Kochen mit Eisenvitriollösung und Ansäuern mit Salzsäure die Berlinerblau-Reaction, endlich gibt es die Rhodan-Reaction, u. zw. am besten, wenn man die Cyankaliumlösung mit Salzsäure schwach sauer macht, dann mit gelbem Schwefelammonium versetzt, zur Trockene verdampft, den Abdampfrückstand in wenig Wasser löst, mit Salzsäure ansäuert und mit Eisenchlorid versetzt.

Das chemisch reine Cyankalium kommt selten im Handel vor, die Industrie bedient sich meistens eines unreinen Präparates, welches durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche gewonnen wird und ungefähr 60% Cyankalium, überdies cyansaures Kalium, kohlensaures Kalium und andere Kalisalze enthält. Dieses Präparat, welches in Form von unregelmässigen Stücken, sowie in Stangenform verkauft wird, ist weiss, undurchsichtig, an den

Bruchflächen krystallinisch und zeigt alle Eigenschaften, welche vom reinen Cyankalium angeführt wurden. Manche Sorten des käuflichen Cyankalium enthalten merkliche Mengen von gelbem Blutlaugensalz.

Sowohl bei Vergiftungen mit Cyankalium, als bei denen mit Blausäure wird die Untersuchung in der Weise vorgenommen, dass man aus dem Untersuchungsobjecte in geeigneter Weise durch einen Destillationsprocess Blausäure abscheidet und diese durch die charakteristischen Reactionen im Destillate nachweist. Bei diesem Nachweise der Blausäure hat man im Auge zu behalten, dass wässerige Lösungen derselben, sowie des Cyankaliums sich ziemlich rasch zerlegen und dass bei Gegenwart grösserer Mengen von Mineralsäuren diese Zerlegung rasch erfolgt; ferner dass Blausäure auch aus nicht giftigen Substanzen sich durch Einwirkung von Säuren bei Kochhitze bilden kann.

Wegen der Unbeständigkeit der Blausäure und des Cyankaliums ist es Pflicht des Gerichtschemikers, die Untersuchung sofort nach Uebernahme der Objecte auszuführen, denn es könnten durch längeres Aufbewahren die Blausäure und das Cyankalium entweder vollständig oder doch theilweise zersetzt werden. Dass übrigens in Leichentheilen die Blausäure und besonders das Cyankalium sich lange Zeit erhalten können, haben mehrere in den letzten Jahren ausgeführte Untersuchungen gelehrt; so hat Dr. E. Zillner, Assistent bei der Lehrkanzel für gerichtliche Medicin, aus dem Cadaver eines Selbstmörders 4 Monate nach dem Tode noch ganz beträchtliche Mengen von Blausäure abscheiden können.

Da es nach solchen Erfahrungen denkbar ist, dass sich die Blausäure, resp. das Cyankalium ein Jahr, ja selbst noch länger in einem Cadaver erhält, so wird, wenn der Verdacht einer Blausäurevergiftung erst so lange Zeit nach dem Tode auftritt, dennoch die Exhumirung der Leichentheile und deren Untersuchung vorzunehmen sein. Wird der Chemiker in einem solchen Falle von dem Gerichte befragt, ob die Möglichkeit vorhanden sei, dass sich ein Theil der Blausäure oder des Cyankaliums noch unverändert erhalten habe und deshalb noch nachweisbar sei, so wird er diese Möglichkeit nicht in Abrede stellen dürfen, ja er wird geradezu die Pflicht haben, dem Gerichte die Exhumirung zu empfehlen.

Bei der Abscheidung der Blausäure aus Leichentheilen und anderen Objecten muss jeder grössere Ueberschuss einer Mineralsäure wegen der zersetzenden Wirkung vermieden werden, die zur Destillation gelangende Masse darf daher nur eine geringe Menge freier Mineralsäure oder besser eine organische Säure, wie Weinsäure enthalten.

Was die Entstehung der Blausäure durch secundäre Processe anbelangt, so sind folgende zwei Punkte zu berücksichtigen: 1. Man hat wiederholt die Ansicht geäussert, dass sich bei der Fäulniss thierischer Substanzen wohl Blausäure oder eine andere bei der Destillation Blausäure liefernde Cyanverbindung bilden

könne. 2. Manche nicht giftigen Cyanverbindungen, wie gelbes und rothes Blutlaugensalz, Berlinerblau u. dgl. liefern beim Destilliren mit verdünnten Säuren (selbst mit Weinsäure) ein blausäurehaltiges Destillat.

Bezüglich des ersten Punktes ist zu bemerken, dass die Leichentheile von Thieren und Menschen in keinem Stadium der Fäulniss bei der Destillation in saurer Flüssigkeit Blausäure liefern, ich habe Theile von menschlichen und thierischen Cadavern in allen Perioden der Fäulniss untersucht und niemals eine Spur Blausäure darin gefunden. Zu demselben Resultate sind auch andere Chemiker durch verlässliche Beobachtung gelangt. Die Meinung, es könne bei der Fäulniss der Cadaver Blausäure entstehen, beruht also nicht auf richtigen Beobachtungen und man ist bei dem Auffinden von Blausäure in Leichentheilen daher stets berechtigt, anzunehmen, dass dieselbe von aussen hineingelangt sei.

Das Auftreten der Blausäure beim Destilliren der nicht giftigen Cyanide mit verdünnten Säuren könnte in folgender Weise ganz irrthümlich gedeutet werden: Wenn in einem Untersuchungsobjecte ein nicht giftiges Cyanid vorhanden wäre, ohne dass der untersuchende Chemiker davon Kenntniss hätte, so würde, da bei der Destillation ein blausäurehaltiges Destillat resultirt, auf eine Blausäure-Vergiftung geschlossen werden, während doch eine solche nicht vorliegt. Wenn ein Untersuchungsobject Cyankalium und Ferrocyankalium enthält, so gibt das erstere bei der Destillation mit verdünnter Säure die äquivalente Menge Blausäure an das Destillat ab, aber auch das gelbe Blutlaugensalz liefert etwas Blausäure. Wenn nun im Destillate die Blausäure quantitativ bestimmt und auf Cyankalium umgerechnet wird, so muss das Resultat begreiflicherweise zu gross ausfallen.

Bei den Untersuchungen auf Blausäure, resp. Cyankalium ist daher stets vor Allem auf die Gegenwart der genannten nicht giftigen Cyanide zu prüfen: wenn eines derselben vorhanden ist, so muss es für die weitere Untersuchung so unschädlich gemacht werden, dass es keine Blausäure liefern kann. Das Berlinerblau, wenn es in irgend erheblicher Menge vorhanden ist, erkennt man schon durch seine intensiv blaue Farbe, selbst geringe Quantitäten würden eine grosse Masse von Leichentheilen, Speisen u. s. w. sichtbar blau färben. Um die Gegenwart von gelbem und rothem Blutlaugensalz zu constatiren, wird das Untersuchungsobject mit Wasser extrahirt, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenvitriol, die andere mit Eisenchlorid versetzt. Gelbes Blutlaugensalz gibt mit Eisenvitriol einen weissen, bald hellblau werdenden Niederschlag, mit Eisenchlorid dagegen den bekannten blauen Niederschlag von Berlinerblau. Rothes Blutlaugensalz gibt mit Eisenvitriol einen dunkelblauen Niederschlag von Turnbullsblau, mit Eisenchlorid aber eine dunkelbraune Färbung.

Nachdem diese Vorprüfung auf nicht giftige Cyanide beendet ist, kann man zur Abscheidung und zum Nachweise der Blausäure übergehen.

a) Wenn weder Berlinerblau, noch gelbes und rothes Blutlaugensalz vorhanden sind, wird das nöthigenfalls zerkleinerte Untersuchungsobject, wenn es nicht schon dünnflüssig ist, mit Wasser dünnflüssig gemacht, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Weinsäure angesäuert und in einem Destillationsapparate von der Form der Fig. 15, (Seite 168) der Destillation unterworfen. Das Destillat wird auf Blausäure geprüft.

b) Wenn Berlinerblau vorhanden ist, so kann man entweder einen wässerigen Auszug bereiten, diesen filtriren, das Filtrat ansäuern und destilliren, oder man kann die mit Wasser verdünnte Masse mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern, durch einen Zusatz von frisch gefälltem kohlensauren Kalk [1]) die saure Reaction aufheben und nun destilliren.

c) Wenn gelbes oder rothes Blutlaugensalz vorhanden ist [2]), so macht man diese nach einer der beiden folgenden Methoden unschädlich: 1. Wenn nicht eine Lösung, sondern eine feste oder breiige Substanz vorliegt, so wird zunächst durch Uebergiessen derselben mit Wasser ein wässeriger Auszug bereitet, nach längerer Einwirkung des Wassers wird durch ein Leinentuch colirt, die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert und durch genügenden Zusatz von Eisenvitriol, wenn rothes, von Eisenchlorid, wenn gelbes Blutlaugensalz vorhanden ist, vollständig ausgefällt; nachdem sich der blaue Niederschlag abgesetzt hat, filtrirt man und verwendet das Filtrat zur Destillation. 2. Die zu destillirende Substanz wird, wenn nöthig, mit Wasser verdünnt, sodann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert (wobei ein grösserer Ueberschuss derselben zu vermeiden ist, weil er ganz nutzlos wäre)

---

[1]) Dieser fein vertheilte kohlensaure Kalk wird erhalten, indem man eine verdünnte Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Natron fällt und den Niederschlag sorgfältig mit Wasser wäscht.

[2]) Das Vorkommen von gelbem Blutlaugensalz in den Untersuchungsobjecten gerichtlicher Untersuchungen ist bei Weitem häufiger, als gewöhnlich angenommen wird. Es werden nämlich zu Morden und Selbstmorden bisweilen Sorten von Cyankalium verwendet, welche gelbes Blutlaugensalz enthalten und daher kommt es, dass sich dann entweder das gelbe Blutlaugensalz neben dem Cyankalium findet, oder wenn das letztere bereits vollständig zersetzt ist, dass man nur mehr das Blutlaugensalz antrifft. Ich habe schon in drei Fällen (1 Mord und 2 Selbstmorde) das Nebeneinandervorkommen von gelbem Blutlaugensalz und Cyankalium in Leichentheilen und Getränken constatiren können und jedesmal liess sich nachweisen, dass ein blutlaugensalzhaltiges Cyankalium als Gift verwendet wurde. Einer dieser Fälle ist von Dr. J. Mauthner und mir in den „Wiener medicinischen Blättern", Jahrgang 1880, Nr. 44, Seite 112, ausführlich veröffentlicht worden.

und mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem kohlensauren Kalk versetzt, worauf man sofort destilliren kann. Durch die verdünnte Schwefelsäure wird aus dem vorhandenen Cyankalium Blausäure, aus dem gelben Blutlaugensalz Ferrocyanwasserstoffsäure, aus dem rothen Blutlaugensalz Ferricyanwasserstoffsäure frei gemacht. Der kohlensaure Kalk sättigt die beiden letzten Säuren, verwandelt sie also in ihre Kalksalze, welche bei der Destillation in neutraler Flüssigkeit keine Blausäure liefern; die Blausäure sättigt der kohlensaure Kalk nicht, sie bleibt frei und geht daher bei der Destillation in's Destillat über.

Die Destillation wird, wenn es sich nur um den qualitativen Nachweis der Blausäure handelt, so lange fortgesetzt, bis man 10 bis 20 Ccm. Destillat erhalten hat, dabei wird, wenn je 5 Ccm. überdestillirt sind, die Vorlage gewechselt; da die Blausäure sehr flüchtig ist, so enthält die erste Portion des Destillates am meisten davon. Wenn in dem Destillate eine nur irgend erhebliche Menge von Blausäure enthalten ist, so lässt sie sich schon durch ihren charakteristischen Bittermandelgeruch wahrnehmen; indessen hat man noch kein Recht, wenn dem Destillate dieser Geruch fehlt, auf die Abwesenheit der Blausäure zu schliessen, denn es könnte doch eine sehr geringe Menge davon vorhanden sein, die sich zwar der Geruchwahrnehmung entzieht, aber doch durch chemische Reagentien nachweisen lässt oder es könnte der Geruch durch die Anwesenheit einer anderen flüchtigen Substanz verdeckt sein. Unter allen Umständen werden daher mit dem Destillate die Berlinerblau-Reaction, die Rhodan-Reaction und die Schönbein'sche Guajakharz-Reaction angestellt, welche bei Anwesenheit von Blausäure sämmtlich positiv ausfallen müssen.

Berlinerblau-Reaction. Einige Cubikcentimeter des auf Blausäure zu prüfenden Destillates werden mit einigen Tropfen frisch bereiteter Eisenvitriollösung und darauf mit reiner Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Die gut umgeschüttelte Flüssigkeit wird nun zum Kochen erhitzt und kurze Zeit, etwa 1 Minute im Kochen erhalten, worauf man erkalten lässt und mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Nach dem Vorschlage von Husemann wird die mit Eisenvitriol und Kalilauge gekochte Flüssigkeit von dem darin befindlichen Niederschlage (Eisenoxyduloxyd) abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Eisenchlorid versetzt. Ob man auf eine oder die andere Art arbeitet, erhält man, wenn das Destillat Blausäure enthält, eine mehr oder weniger intensiv blaugefärbte Flüssigkeit[1]), aus der sich nach längerem ruhigen Stehen blaue Flocken von Berlinerblau absetzen. — Das Berlinerblau wird bei dieser Reaction in folgender Weise gebildet: Durch die Wechselwirkung von

[1]) Wenn nur geringe Spuren von Blausäure vorhanden sind, so erscheint die Flüssigkeit Anfangs grün und klar, aber nach ruhigem Stehen scheiden sich auch hier die blauen Flocken von Berlinerblau ab.

Blausäure, Aetzkali und Eisenoxydul (resp. Eisenvitriol) entsteht gelbes Blutlaugensalz, ein Theil des aus dem Eisenvitriol durch das Aetzkali gefällten Eisenoxyduls hat sich inzwischen bei Luftzutritt zu Eisenoxyd oxydirt, welches auf Zusatz von Salzsäure in Eisenchlorid übergeht: dieses gibt aber, wie bekannt, mit dem gelben Blutlaugensalz Berlinerblau. Verfährt man nach Husemann, so wird zu dem in der ersten Phase des Processes gebildeten gelben Blutlaugensalz das zur Berlinerblaubildung nöthige Eisenchlorid zugesetzt, nachdem man den Ueberschuss des Aetzkalis (der die Berlinerblaubildung hindern würde) durch Salzsäure neutralisirt hat.

Rhodan-Reaction. Ein Theil des auf Blausäure zu prüfenden Destillates wird mit gelbem Schwefelammonium [1]) im Ueberschusse versetzt, dann wird noch ein Tropfen Kalilauge zugefügt und die Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft; der Abdampfrückstand wird mit wenig Wasser übergossen, die entstandene Lösung durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, vom ungelösten Schwefel abfiltrirt und das Filtrat mit Eisenchloridlösung versetzt. Es tritt sofort blutrothe Färbung ein, wenn das Destillat Blausäure enthielt. — Die Blausäure geht beim Erwärmen mit gelbem Schwefelammonium in Rhodanammonium (oder Schwefelcyanammonium) über, welches mit Eisenoxydsalzen ebenso, wie andere lösliche Rhodanide die bekannte blutrothe Färbung in Folge der Bildung von Eisenrhodanid gibt. Da das Schwefelcyammonium selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich schon langsam verflüchtigt und deshalb beim Eindampfen einer nur Spuren von Blausäure enthaltenden Flüssigkeit mit Schwefelammonium alles entstandene Rhodanammonium sich verflüchtigen könnte, so vermischt man von Vornherein die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit Schwefelammonium und einem Tropfen Kalilauge, um das auf dem Wasserbade nicht flüchtige Schwefelcyankalium zu erzeugen.

Guajak-Reaction. Zu dieser von Schönbein empfohlenen Reaction bedarf man einer verdünnten Kupfervitriollösung [2]) und einer frisch bereiteten weingeistigen Guajaktinctur. [3]) Das auf

---

[1]) Das frisch bereitete Schwefelammonium, wie es durch Sättigen von Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, ist farblos; beim Aufbewahren wird es allmälig gelb, indem durch den Luftzutritt höhere Sulfide des Ammoniums entstehen; dieses gelbe, alte Schwefelammonium ist nun für die Rhodan-Reaction geeignet, man kann es auch durch Zusatz von Schwefelblumen zu frischem Schwefelammonium bereiten.

[2]) Die Kupfervitriollösung erhält man in der geeigneten Concentration durch Auflösen von 0·1 Gramm krystallisirten Kupfervitriols in 100 Ccm. destillirten Wassers.

[3]) Die Guajaktinctur wird dargestellt, indem man 0·3 Gramm von gepulvertem Guajakharz mit 10 Ccm. Weingeist übergiesst und nach etwa einstündiger Digestion filtrirt.

Blausäure zu prüfende Destillat wird mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung versetzt und nach dem Umschütteln der Flüssigkeit wird Guajaktinctur zugegeben; ist Blausäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau.

Diese Reaction ist zwar sehr empfindlich, aber sie ist für sich allein nicht beweisend, weil auch andere Körper das Gemisch von Guajaktinctur und Kupfervitriol blau färben. Mit Vortheil bedient man sich dieser Schönbein'schen Reaction zur Vorprüfung, indem man z. B. in das Gefäss, welches die Untersuchungsobjecte enthält, einen mit der Kupfervitriollösung und Guajaktinctur benetzten Filtrirpapierstreifen hängt. Ist nur eine Spur Blausäuredampf im Gefässe, so wird sich das Papier blau färben. Das positive Ergebniss der Reaction wird niemals für sich allein den sicheren Schluss auf die Anwesenheit der Blausäure erlauben, aber wenn die Blaufärbung nicht eintritt, so wird auch durch andere Reactionen Blausäure nicht nachzuweisen sein.

Quantitative Bestimmung der Blausäure. Wenn es sich um die quantitative Bestimmung des Blausäuregehaltes einer wässerigen Lösung derselben oder um die quantitative Bestimmung des Gehaltes an reinem Cyankalium in einer gegebenen Sorte dieses Präparates handelt, so verfährt man genau nach der auf Seite 150 beschriebenen maassanalytischen Methode, desgleichen kann auch das blausäurehaltige Destillat, welches bei der Verarbeitung des Untersuchungsobjectes erhalten wird, nach derselben Methode behandelt werden. Um sicher zu sein, dass man alle vorhandene Blausäure abdestillirt habe, dass also die gesammte Blausäure im Destillate enthalten sei, muss man ungefähr ein Viertel der Flüssigkeit des Untersuchungsobjectes abdestilliren.

Fig. 18.

b

a

c

Die quantitative Bestimmung der Blausäure kann auch gewichtsanalytisch geschehen, in diesem Falle muss aber das blausäurehaltige Destillat nochmals über etwas gepulverten Borax destillirt (rectificirt) werden, welcher letztere die das erste Mal etwa übergangenen Spuren von Salzsäure zurückhält, ohne Blausäure zurückzuhalten. Das rectificirte Destillat wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, dann mit salpetersaurem Silber ausgefällt, d. h. so lange damit versetzt, bis ein weiterer Zusatz keinen Niederschlag mehr erzeugt, worauf man den käsigen Niederschlag auf dem in Fig. 18 abgebildeten Glaswollfilter [1]), das vorher bei 110° getrocknet und gewogen ist, sammelt, mit destillirtem Wasser vollständig auswäscht und bei 110° bis zum constanten Gewichte trocknet. Die Gewichtszunahme entspricht der Menge des abgeschiedenen Cyansilbers, für je 134 Gewichtstheile

[1]) Das Glaswollfilter (Fig. 18) besteht aus dem weiteren Theile *a*, der durch den Stöpsel *b* zu verschliessen ist und einem engeren Rohre,

Cyansilber (entspr. 1 Molekül = AgCN), hat man 27 Gewichtstheile Blausäure (entspr. 1 Molekül = HCN) in Rechnung zu nehmen.

Zur richtigen Würdigung der bei der quantitativen Bestimmung der Blausäure erhaltenen Zahlen muss man in Erwägung ziehen, dass sich bei der Destillation ein Theil der Blausäure zersetzt, indem sie mit Wasser erhitzt wird; rectificirt man das erste Destillat über Borax, so wird natürlicher Weise abermals ein Verlust an Blausäure herbeigeführt werden. Wenn man demnach aus Leichentheilen Blausäure abdestillirt und dieselbe im Destillate quantitativ bestimmt, so wird die gefundene Menge immer geringer sein, als jene, welche thatsächlich in den Leichentheilen enthalten war.

Will man dem Gerichte, wenn Blausäure gefunden wurde, ein bestätigendes Präparat überreichen, so kann dies entweder ein Theil des blausäurehaltigen Destillates sein, das man in eine Glasröhre einschmilzt, oder der Berlinerblau-Niederschlag, den man aus dem Destillate dargestellt hat.

Dass man die Untersuchung auf Phosphor nach Mitscherlich und jene auf Blausäure in einer Operation vornehmen kann, ist wohl selbstverständlich, man braucht ja nur die Destillation in einem finsteren Raume auszuführen, um das Leuchten beobachten zu können; ein Theil des Destillates kann dann für die Reactionen auf Phosphor, der andere für die Reactionen auf Blausäure verarbeitet werden.

Carbolsäure.

In Folge der häufigen Verwendung, welche die Carbolsäure als Desinfectionsmittel und Antisepticum dermalen erfährt, sind Vergiftungen mit dieser Substanz gar nicht selten; theils erfolgen solche Vergiftungen mit der concentrirten Säure durch Unvorsichtigkeit von Laien, theils bei Anwendung von verdünnten Lösungen auf Wunden, u. zw. entweder in Folge zu grosser Dosen oder in Folge besonderer Empfindlichkeit mancher Individuen. Die concentrirte Carbolsäure gibt sich schon durch ihre Aetzwirkungen und durch ihren charakteristischen Geruch zu erkennen, anders verhält es sich, wenn verdünnte Carbolsäurelösungen vom

---

das bei *c* sehr stark verengt ist; von *c* nach aufwärts bis zum Beginne des weiten Theiles wird Glaswolle oder Asbest eingebracht, u. zw. zu unterst eine dichte Schichte, darüber eine etwas weniger dichte und darauf eine lockere Schichte. Bei einiger Uebung gelingt es bald, ein solches Filter so mit Glaswolle zu stopfen, dass vom Niederschlage nichts durchgeht und dass doch die Filtration rasch verläuft. Diese Glaswollfilter haben in allen Fällen, in denen es sich um die quantitative Bestimmung von Niederschlägen handelt, die nicht geglüht werden dürfen, sondern auf einem tarirten Filter gewogen werden müssen, vor den Papierfiltern colossale Vorzüge.

Organismus aufgenommen wurden und toxisch gewirkt haben; diese können nämlich vollständig in ein Salz der Phenylschwefelsäure verwandelt werden und deshalb als phenylschwefelsaures Kalium oder Natrium in dem Untersuchungsobjecte vorhanden sein; da diese Salze den Geruch der Carbolsäure nicht besitzen, so wird man in dem zuletzt angeführten Falle diesen Geruch nicht wahrnehmen.

Eigenschaften der Carbolsäure. ($C_6H_5 . OH$.) Die reine Carbolsäure, auch Phenol, Phenylsäure, Phenylalkohol genannt, ist eine farblose, in Nadeln oder Prismen krystallisirende Substanz von ganz charakteristischem Geruch, ihr specifisches Gewicht ist 1·065, sie schmilzt bei 40°—41° C., ein geringer Gehalt von Wasser oder anderen Beimengungen drückt den Schmelzpunkt so bedeutend herab, dass ein nicht absolut reines Präparat bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Ihr Siedepunkt liegt bei 182° C.; wenn sie mit Wasser gekocht wird, so gehen schon beim Siedepunkt des Wassers mit den Wasserdämpfen bedeutende Mengen von Carbolsäure über, man kann dieselbe daher aus einem Untersuchungsobjecte mit den Wasserdämpfen abdestilliren. Mit Alkohol, sowie mit Aether mischt sich die Carbolsänre in jedem Verhältnisse, dagegen ist sie im Wasser ziemlich schwer löslich, 1 Gewichtstheil Carbolsäure braucht bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 15 Gewichtstheile Wasser zur Lösung. Beim Aufbewahren zieht die Carbolsäure etwas Wasser an und zerfliesst allmälig zu einer rothen Flüssigkeit, diese Rothfärbung soll auf einem geringen Kupfergehalte der käuflichen Präparate beruhen. Von concentrirter Kalilauge und Natronlauge wird die Carbolsäure leicht gelöst, durch Neutralisation solcher Lösungen mit einer Säure wird sie abgeschieden.

Von den zahlreichen chemischen Reactionen werden zu ihrer Erkennung zweckmässig die folgenden angewendet:

1. Wässerige Lösungen von Carbolsäure werden auf Zusatz von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd, wenn diese keine freie Säure enthalten, sofort blau-violett. Die Reaction tritt noch auf bei einer Verdünnung von 1 Theil Carbolsäure auf 2000 Theile Wasser.

2. In den wässerigen Lösungen der Carbolsäure erzeugt Bromwasser[1]) einen gelblichweissen flockigen Niederschlag von Tribromphenol ($C_6H_2Br_3 . OH$). Diese Reaction erfordert einen Ueberschuss von Bromwasser, sie ist ungemein empfindlich, denn sie erfolgt noch in einer Lösung von 1 Theil Carbolsäure auf 40.000 Theile Wasser.

3. Wird eine wässerige Carbolsäurelösung mit $^1/_4$ ihres Volumens an Ammoniakflüssigkeit und dann mit einigen Tropfen

[1]) Unter Bromwasser versteht man eine Auflösung von Brom in destillirtem Wasser, welche man durch Zusammenschütteln von Brom mit Wasser und Abgiessen der Lösnng von dem ungelösten zu Boden sinkenden Brom erhält.

frisch bereiteter, filtrirter, wässeriger Chlorkalklösung (1 Theil Chlorkalk auf 20 Theile Wasser) versetzt, so tritt beim Erwärmen der Flüssigkeit eine blaue Färbung ein. Ist sehr wenig Carbolsäure vorhanden, so erfolgt die Blaufärbung erst nach einiger Zeit, bei etwas grösserem Carbolsäuregehalt färbt sich die Flüssigkeit sofort beim Beginnen des Erwärmens intensiv blau. Diese Reaction erfolgt noch bei einer Verdünnung der Carbolsäurelösung von 1:20.000.

4. Wässerige Carbolsäurelösung mit Millon'schem[1]) Reagens (einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilber, welche salpetrige Säure enthält) versetzt, wird beim Erwärmen intensiv roth. Diese Reaction ist von fabelhafter Empfindlichkeit, sie gelingt noch bei einer Verdünnung von 1 : 200.000.

5. Ein mit Carbolsäurelösung durchtränkter Fichtenspan wird, wenn man ihn mit rauchender Salzsäure befeuchtet, schön blau. Diese Reaction ist nicht sehr empfindlich und auch nicht besonders verlässlich, da manches Fichtenholz durch Salzsäure allein grün oder blau wird.

Die Abscheidung der Carbolsäure geschieht durch Destillation. Die mit Wasser genügend dünnflüssig gemachten Untersuchungsobjecte werden, wenn es sich um freie Carbolsäure handelt, direct in dem Apparate, Fig. 15, Seite 168, der Destillation unterworfen. Hat man Grund anzunehmen, dass die Carbolsäure nicht frei, sondern in der Form ihrer ätherschwefelsauren Salze, d. h. als phenylschwefelsaures Kalium oder Natrium anwesend ist, dann muss die Carbolsäure zuerst frei gemacht werden und dies geschieht dadurch, dass man der zu destillirenden Masse Salzsäure zusetzt und dann erst destillirt. Die phenylschwefelsauren Salze zerlegen sich nämlich beim Kochen mit Salzsäure unter Abscheidung von freiem Phenol nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{phenylschwefelsaures Kalium}}{SO_4K.C_6H_5} + H_2O = \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5.OH} + \underset{\text{saures schwefels. Kalium.}}{HKSO_4}$$

Das Destillat[2]) wird nach den erörterten Reactionen auf Carbolsäure geprüft, eventuell zur quantitativen Bestimmung derselben verwendet.

Quantitative Bestimmung der Carbolsäure. Soll eine quantitative Bestimmung der Carbolsäure ausgeführt werden, so ist vor Allem dafür Sorge zu tragen, dass dieselbe bei der Destillation

---

[1]) Das Millon'sche Reagens wird auf folgende Weise bereitet: Man löst Quecksilber in der Wärme in der erforderlichen Menge concentrirter Salpetersäure und verdünnt die erhaltene Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser.

[2]) Wenn wenig Carbolsäure vorhanden ist, so wird man als Destillat eine klare Lösung derselben erhalten, wenn aber viel davon vorhanden ist, so werden sich Tropfen derselben im Destillate ausscheiden.

vollständig in's Destillat gelangt. Man destillirt also so lange, bis eine Probe des Destillates mit Bromwasser keinen Niederschlag mehr gibt. Sollte bei der Destillation die Masse im Destillirgefässe zu dick werden, so muss sie mit Wasser verdünnt werden, worauf die Destillation fortgesetzt wird. Wenn grössere Mengen von Carbolsäure überzudestilliren sind, ist es übrigens zweckmässiger, die Destillation im Dampfstrome vorzunehmen, also während der ganzen Destillation in das Destillirgefäss Dampf einzuleiten, so wie dies bei der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks geschieht (siehe Seite 127).

Das die gesammte Carbolsäure enthaltende Destillat wird mit Bromwasser im Ueberschusse versetzt, der entstandene Niederschlag auf einem Glaswollfilter (Fig. 18, Seite 183) gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur in einem Exsiccator neben Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Differenz der Gewichte des leeren und des die Phenolverbindung enthaltenden Filters entspricht dem gewonnenen Tribromphenol; für je 331 Gewichtstheile des letzteren sind 94 Gewichtstheile Carbolsäure zu rechnen, da aus 1 Molekül Carbolsäure ($C_6H_5 . OH = 94$) 1 Molekül Tribromphenol ($C_6H_2Br_3 . OH = 331$) entsteht.

Will man dem Gerichte einen sichtbaren Beweis in die Hand geben, so legt man einen Theil des bei der Untersuchung gewonnenen carbolsäurehaltigen Destillates oder wenn sich Tropfen von Carbolsäure aus dem Destillate abgeschieden haben, einen Tropfen dieser Carbolsäure in einem wohl verschlossenen Fläschchen dem Gutachten bei.

Nitrobenzol.

Das Nitrobenzol, auch Nitrobenzin, Mirbanöl, Mirbanessenz genannt, wird vor Allem in grossartigem Maassstabe zur Erzeugung der Anilinfarben verwendet, aber auch die Parfumeure bedienen sich desselben als Ersatz für das Bittermandelöl zur Erzeugung von Seifen und anderen Parfumeriewaaren, endlich wird es leider auch in den Conditoreien und in den Liqueurfabriken verwendet. Das Nitrobenzol ist giftig und es liegen Beobachtungen von verschiedenen Aerzten über Nitrobenzol-Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange vor. Zur Untersuchung auf Nitrobenzol können ausser dem reinen Präparate verschiedene Parfumerien, Conditoreiwaaren, Liqueure, endlich Leichentheile, Erbrochenes u. dgl. gelangen. Der intensive Geruch des Nitrobenzols, welcher dem des Bittermandelöls sehr ähnlich ist, dient als bester Wegweiser bei der Voruntersuchung; dieser Geruch wird von Jedermann leicht wahrgenommen und könnte nur durch Körper von sehr intensivem Geruche verdeckt werden.

Eigenschaften des Nitrobenzols. ($C_6H_5 . NO_2$.) Das reine Nitrobenzol ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von grossem Lichtbrechungsvermögen und charakteristischem angenehmen Geruche,

der demjenigen des Bittermandelöles zum Verwechseln ähnlich ist. Es ist specifisch schwerer, als Wasser (specifisches Gewicht = 1·209), siedet bei 205° C. und erstarrt bei 3° C. zu grossen Krystallnadeln, es ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, so dass es sich mit diesen beiden Flüssigkeiten in jedem Verhältnisse mischt. Mit Wasserdämpfen lässt sich das Nitrobenzol überdestilliren und damit ist auch ein Weg zu dessen Abscheidung gegeben.

Bisweilen gelingt es, das Nitrobenzol auf mechanisehem Wege aus dem Untersuchungsobjeete zu gewinnen. Wenn man nämlich das letztere mit Wasser kräftig schüttelt, so vertheilt sieh das Nitrobenzol in feinen Tröpfchen in der Flüssigkeit, welche sich beim ruhigen Stehen vereinigen und als Schichte am Boden des Gefässes ansammeln. Auch durch Ausschütteln mit Petroleumäther kann man das Nitrobenzol extrahiren und durch Verdampfen des Lösungsmittels in flachen Glasschalen bei gewöhnlicher Temperatur gewinnen. Eignen sieh diese beiden Methoden nieht, so destillirt man die mit Wasser dünnflüssig gemaehte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Substanz und verwendet das Destillat oder die aus demselben sieh abscheidenden Tropfen von Nitrobenzol zur weiteren Prüfung. Ausser den physikalisehen Eigenschaften des Nitrobenzols benutzt man zu dessen Erkennung die Eigenschaft desselben, durch nascirenden Wasserstoff, also z. B. durch Zink und Salzsäure in Anilin verwandelt zu werden, welches sich leicht durch charakteristische Reactionen nachweisen lässt. Die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin durch nascirenden Wasserstoff, resp. durch Zink und Salzsäure erfolgt im Sinne der folgenden Gleiehungen:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5.NO_2} + H_6 = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.NH_2} + 2H_2O$$

$$C_6H_5.NO_2 + Zn_3 + 7HCl = C_6H_5.NH_2,HCl + 3ZnCl_2 = 2H_2O.$$

Um die Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin zu bewerkstelligen, wird dasselbe in einer Eprouvette mit Wasser geschüttelt (das nitrobenzolhaltige Destillat soll gleichfalls tüchtig gesehüttelt werden, um das Nitrobenzol recht fein zu vertheilen), dann wird etwas Zinkstaub und verdünnte Salzsäure zugesetzt; man lässt nun unter öfterem Umschütteln diese Körper 1/4 Stunde lang auf einander einwirken, macht dann die Flüssigkeit durch Kalilauge alkaliseh, um das entstandene Anilin frei zu machen und extrahirt dieses durch Ausschütteln mit Aether in einem Schüttelkölbchen (siehe Fig. 2, Seite 53). Die obere ätherische Schichte wird von der unteren wässerigen getrennt und bei gewöhnlicher Temperatur in flachen Schalen verdunstet, worauf das Anilin als öliger Abdampfrückstand zurückbleibt. Mit diesem werden nun folgende Reaetionen angestellt:

1. Ein Tröpfchen wird in einem Tropfen Salzsäure und einigen Tropfen Wasser gelöst und in die entstandene Lösung von salzsaurem Anilin wird ein Fichtenholzspan getaucht; derselbe färbt sich alsbald intensiv gelb.

2. Ein Tröpfchen schüttelt man mit wenigen Cubikcentimetern Wasser, worin es sich löst und setzt dann einen Tropfen Chlorkalklösung oder unterchlorigsaures Natron zu; die Flüssigkeit färbt sich deutlich violett. Ein Ueberschuss des unterchlorigsauren Salzes ist der Reaction hinderlich und muss deshalb vermieden werden.

3. Ein Tropfen von dem Anilin wird in wenig Wasser gelöst, dann wird eine wässerige Carbolsäurelösung zugesetzt und zu dieser Mischung kommt endlich eine Auflösung von unterchlorigsaurem Natron. Die Flüssigkeit wird bald prächtig dunkelblau, welche Farbe auf Zusatz von Salzsäure in roth übergeht. Diese Reaction ist ungemein empfindlich, sie erfolgt noch in einer Flüssigkeit, welche 1 Theil Anilin auf 60.000 Theile Wasser enthält.

Dem Gerichte kann nach einer Untersuchung auf Nitrobenzol ein Tröpfchen desselben, wie man es aus den übernommenen Objecten abgeschieden hat, übergeben werden.

Da der Nachweis des Nitrobenzols sich auf den des daraus dargestellten Anilins gründet, so muss man sicher sein, dass man nicht von Vornherin statt Nitrobenzol Anilin unter den Händen hat. Wenn man immer mit angesäuerten Flüssigkeiten arbeitet, so entstehen die im Wasser leicht löslichen Anilinsalze und dann ist eine Verwechslung nicht möglich, denn weder auf mechanischem Wege durch Abscheidung in Folge des höheren specifischen Gewichtes kann man dann aus der sauren Flüssigkeit Anilin erhalten, noch durch Extraction mit Petroleumäther, noch durch Destillation, weil die Anilinsalze im Petroleumäther nicht löslich sind und sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigen.

Die Unterscheidung des Nitrobenzols von dem ähnlich riechenden Bittermandelöl ist schon durch die Anilinreaction gegeben, welche das letztere nicht zeigt.

Aethylalkohol.

Da verdünnte alkoholhaltige Flüssigkeiten, wie Wein, Bier, Liqueure, tagtäglich von den Menschen genossen und von Manchen sogar in sehr beträchtlicher Menge vertragen werden, ohne dass ihnen daraus momentan ein wesentlicher Schaden für ihre Gesundheit erwüchse, so kann begreiflicherweise nur dann eine Alkoholvergiftung und insbesondere eine solche mit tödtlichem Ausgange erfolgen, wenn das Individuum bedeutend mehr von irgend einem geistigen Getränke zu sich nimmt, als es vertragen kann, oder wenn aus Unvorsichtigkeit oder Uebermuth zu concentrirte alkoholhaltige Flüssigkeiten, wie rectificirter Weingeist von 80 bis 90% Alkoholgehalt oder wohl gar absoluter Alkohol genossen werden. Vergiftungen, welche durch Alkohol herbeigeführt sind und eine gerichtlich-chemische Untersuchung nach sich ziehen, sind bei uns sehr selten, indessen kommen sie doch vereinzelt vor.

Eigenschaften des Aethylalkohols. ($C_2H_5.OH$.) Der Aethylalkohol, auch Weingeist oder schlechtweg Alkohol genannt, ist eine farblose, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristisch „geistigem“ Geruche und heftig brennendem Geschmacke. Im wasserfreien Zustande (sogenannter absoluter Alkohol) hat er ein specifisches Gewicht von 0·79367 und siedet bei 78·3° C., aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft er in sehr beträchtlichem Grade, er ist sehr hygroskopisch und nimmt daher aus der Luft begierig Wasserdampf auf, weshalb er sich nur schwer unverändert, d. h. unverdünnt aufbewahren lässt. Der Alkohol besitzt das Vermögen, viele im Wasser lösliche, sowie darin unlösliche Körper aufzulösen, so z. B. löst er zahlreiche Salze, Fette, Oele, Harze u. dgl. m.; dagegen sind wieder manche im Wasser lösliche Körper im Alkohol unlöslich, wie z. B. viele Carbonate, Sulfate und Nitrate. Der Alkohol ist brennbar, er verbrennt an der Luft mit kaum sichtbarer, bläulicher, nicht leuchtender, sehr heisser Flamme. Mit Wasser und Aether mischt sich der Alkohol in jedem Verhältnisse, bei Mischen mit Wasser tritt Erwärmung und Contraction ein, so dass man beispielsweise aus 49·84 Ccm. Wasser und 53·94 Ccm. Alkohol nur 100 Ccm. von der Mischung erhält, während doch, wenn keine Contraction stattfände, 103·78 Ccm. erhalten werden müssten. Durch die Verdünnung des Alkohols mit Wasser wird selbstverständlich auch dessen specifisches Gewicht geändert; man kennt nach empirischen Beobachtungen die specifischen Gewichte, welche Flüssigkeiten zukommen, die nur aus Alkohol und Wasser bestehen und bestimmte Mengen des ersteren enthalten. Auf Grund der Eigenschaft, dass bei einer bestimmten Temperatur einer bestimmten Mischung von Alkohol und Wasser auch ein ganz bestimmtes specifisches Gewicht zukommt, hat man Aräometer (sogenannte Alkoholometer) construirt, welche gestatten, den Alkoholgehalt einer nur aus Wasser und Alkohol bestehenden Flüssigkeit rasch zu ermitteln.

Wenn es sich darum handelt, aus Leichentheilen, Erbrochenem oder anderen Untersuchungsobjecten Alkohol abzuscheiden, so verkleinert man dieselben, mischt sie, wenn nöthig, um sie genügend dünnflüssig zu machen, mit Wasser und unterzieht sie in dem Apparate, Fig. 15, Seite 168, der Destillation bei guter Kühlung. Zeigt die zu destillirende Masse saure Reaction, so ist durch vorsichtigen Zusatz von Kalilauge zu neutralisiren, doch soll man ja nicht alkalische Reaction herbeiführen, sondern lieber eine sehr kleine Menge Säure vorwalten lassen. Wenn $^1/_4$ der gesammten Flüssigkeit überdestillirt ist, so kann man sicher sein, dass sich der sämmtliche Alkohol im Destillate befindet. Dieses erste, verdünnte Destillat unterwirft man zweckmässig für sich allein einer abermaligen Destillation, wobei man ungefähr die Hälfte abdestillirt; wenn sehr grosse Mengen von Untersuchungsmateriale zu verarbeiten sind und man grosse Volumina sehr verdünnter Destillate erhält, so ist es zweckmässig, dieselben noch 2—3mal zu rectificiren, d. h. zu destilliren und bei jeder Destillation nur

die Hälfte der Flüssigkeit überzutreiben. Wenn man auf diese Weise den Alkohol schon einigermaassen concentrirt hat, so entwässert man ihn nun weiter durch Destillation über wasserentziehenden Substanzen, am besten eignet sich frisch ausgeglühtes und im Exsiccator erkaltetes kohlensaures Kalium (Pottasche). Von diesem bringt man eine ziemlich grosse Menge in den trockenen Destillirkolben, giesst die zu entwässernde alkoholhaltige Flüssigkeit darauf und destillirt nun, indem man den Destillirkolben im Wasserbade erwärmt. Bei den zuletzt angeführten Destillationsoperationen wird man in jenen Fällen, in denen es sich um kleine Alkoholmengen handelt, ganz kleine Destillirapparate zu verwenden haben, damit von dem Destillate nicht zu viel durch Haftenbleiben an den Wandungen des Apparates verloren geht.

Das Destillat wird man vor Allem auf seinen Geruch, und wenn genug davon vorhanden ist, auf sein specifisches Gewicht und auf die Brennbarkeit prüfen; aus dem specifischen Gewichte (dasselbe wird, je nach dem es die zu Gebote stehende Menge erlaubt, mit Hilfe eines Alkoholometers oder eines Picnometers bestimmt) kann man auf den Alkoholgehalt der Flüssigkeit schliessen. Weiters sind mit dem Destillate folgende Reactionen vorzunehmen, durch welche der Alkohol nachgewiesen wird:

1. Eine geringe Menge des Destillates wird mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure vorsichtig gemischt, darauf etwas gepulvertes, essigsaures Natrium zugesetzt und erwärmt. Ist Aethylalkokol zugegen, so tritt alsbald der charakteristische, erfrischende Geruch des Essigäthers auf.

2. In einer kleinen Menge des Destillates löst man einige Kryställchen Jod auf und setzt dann tropfenweise Kalilauge so lange zu, bis die Flüssigkeit eben entfärbt wird, worauf man gelinde erwärmt. Ist Aethylalkohol vorhanden, so trübt sich die Flüssigkeit alsbald und es scheidet sich ein hellgelber krystallinischer Niederschlag von Jodoform aus, welcher, unter dem Mikroskope betrachtet, aus sechsseitigen Täfelchen und sechsstrahligen Sternen, ähnlich den Schneekrystallen, besteht. Diese Reaction, welche von Lieben angegeben wurde, ist sehr empfindlich, aber sie ist für sich allein nicht beweisend, weil viele andere organische Verbindungen bei der gleichen Behandlung ebenfalls Jodoform liefern.

3. Eine kleine Portion von dem Destillate wird mit einigen Tropfen Benzoylchlorid versetzt, heftig geschüttelt und einige Minuten stehen gelassen, darauf setzt man concentrirte Kalilauge zu bis zur stark alkalischen Reaction und schüttelt neuerdings ungefähr $^1/_2$ Minute lang tüchtig um. Ist Aethylalkohol zugegen, so riecht nunmehr die Flüssigkeit sehr charakteristisch und angenehm nach Benzoësäureäthyläther. Diese von Berthelot angegebene, zwar nicht empfindliche, aber sehr charakteristische Reaction beruht darauf, dass Aethylalkohol und Benzoylchlorid, wenn sie auf einander einwirken, Benzoësäureäthyläther bilden.

welcher durch wässerige Kalilauge nicht zersetzt wird, während das Benzoylchlorid (dessen Ueberschuss in Folge seines stechenden Geruches den Geruch des Benzoësäureäthyläthers verdecken würde) durch Kalilauge sofort in Chlorkalium und benzoësaures Kalium zersetzt wird.

4. Einen Theil des Destillates versetzt man mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, fügt ein wenig gepulvertes, rothes, chromsaures Kalium hinzu und erwärmt gelinde. Ist Aethylalkohol vorhanden, so geht die rothgelbe Farbe der Flüssigkeit in eine grüne über und es tritt zugleich der charakteristische Geruch des Aldehyds auf.[1]) Wenn man diese Reaction in einem kleinen Destillirapparate ausführt, so kann man durch längeres Erhitzen ein Destillat erhalten, welches Aldehyd und Essigsäure enthält. Um dieses Destillat auf Aldehyd und Essigsäure weiter prüfen zu können, ist es zweckmässig, für diese Oxydationsreaction mit Chromsäure eine etwas grössere Menge von dem alkoholhaltigen Destillate (wenn eben eine solche zur Verfügung ist) zu verwenden. Das Destillat prüft man auf Aldehyd durch den charakteristischen Geruch, ferner, indem man eine Probe desselben mit concentrirter Kalilauge erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit gelb oder braun färbt und einen eigenthümlichen zimmtartigen Geruch annimmt von dem bei diesem Processe entstandenen Aldehydharz. Ist viel von dem Destillate vorhanden, so kann man auch die Reaction auf Silbersalze prüfen; man macht nämlich das Destillat mit Ammoniak alkalisch, vermischt es dann in einer Eprouvette mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber und erwärmt längere Zeit im Wasserbade. Ist Aldehyd vorhanden, so wird metallisches Silber abgeschieden, welches die Eprouvettenwand als glänzender Metallspiegel überzieht.

Um die Essigsäure in dem Destillate nachzuweisen, neutralisirt man dasselbe zuerst vorsichtig mit Kali- oder Natronlauge bei Vermeidung eines Ueberschusses, dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockene ab und prüft einen Theil des Abdampfrückstandes nach den für die Essigsäure auf Seite 48 angeführten Reactionen, einen andern Theil vermischt man mit etwas arseniger Säure, trocknet die Mischung gut und erhitzt sie dann in einem kleinen Glaskölbchen von der Form, wie sie in Fig. 1 auf Seite 3 abgebildet ist. Es tritt bei Anwesenheit von Essigsäure der intensive, ekelhafte Kakodylgeruch auf.

Die Ueberführung des Alkohols in Essigsäure kann nach dem Vorschlage von Carstanjen zweckmässig durch die Einwirkung von Platinschwarz bewerkstelligt werden; man bringt in ein Kölbchen Platinschwarz, giesst das Destillat darauf und hält das Ganze längere Zeit unter öfterem Umschütteln bei 40° C.

---

[1]) Die Farbenänderung beruht darauf, dass der Alkohol, indem er zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt wird, die Chromsäure reducirt; das schwefelsaure Chromoxyd gibt eine grüne Lösung.

Hierauf giesst man die wässerige Essigsäure, welche sich gebildet hat, ab, neutralisirt mit Natronlauge, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ab und prüft den Abdampfrückstand auf Essigsäure, wie bereits angegeben wurde.

Dass durch die chemische Untersuchung die Frage nicht zu entscheiden ist, in welchem Concentrationsgrade der Alkohol in den Körper gelangte, ist klar, weil er ja daselbst sofort allenthalben Wasser vorfindet, um sich zu verdünnen. Da der Alkohol im Organismus bald verändert wird, so wird sich auch durch eine quantitative Bestimmung desselben in der Leiche über die Menge, die eingeführt wurde, nichts aussagen lassen. Eine approximative Bestimmung des Alkohols in einem Untersuchungsobject würde man nur dadurch erlangen können, dass man das specifische Gewicht des Destillates vornimmt; natürlich müsste man sicher sein, dass dieses nichts anderes, als Wasser und Alkohol enthält.

Dem Gerichte kann man als Beweismittel etwas von dem gewonnenen, rectificirten Destillate übergeben, der bekannte Alkoholgeruch wird dann selbst für den Laien überzeugend wirken.

Chloroform.

Todesfälle in Folge der Anwendung des Chloroformdampfes, sowie in Folge des Genusses von flüssigem Chloroform sind nicht gar zu selten und es kommen daher auch Untersuchungen auf Chloroform in der gerichtlich-chemischen Praxis bisweilen vor. Gegenstand der Untersuchung können hier ausser dem Chloroform selbst der Magen- und Darminhalt, verschiedene Organe, insbesondere das Gehirn, Lunge, Leber, Nieren, sowie der Harn werden.

Eigenschaften des Chloroforms. ($CHCl_3$.) Das Chloroform ist eine farblose, leicht bewegliche, im Wasser untersinkende Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm süsslichen Geruche und heftig brennendem Geschmacke; sein specifisches Gewicht beträgt 1·5, es siedet bei 63°, ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und lässt sich daher sowohl mit Wasserdämpfen übertreiben, als auch aus einer Flüssigkeit vermittelst eines durchgeleiteten Luftstromes bei gelinder Wärme austreiben. Das Chloroform ist in Wasser fast unlöslich, lässt sich dagegen sowohl mit Alkohol, als mit Aether in jedem Verhältnisse mischen. Es löst viele organische und unorganische Stoffe auf, wie Fette, Harze, Alkaloide, Schwefel, Phosphor, Jod; die Lösung des Jods in Chloroform ist durch ihre rothviolette Farbe charakterisirt. Das Chloroform entzündet sich nicht, wenn man ihm eine Flamme nähert, lässt man es von Filtrirpapier oder einem Docht aufsaugen und bringt man diese an eine Flamme, so findet Verbrennung statt, so lange die Flamme mit dem Dochte in Berührung ist; die Flamme färbt sich grün, es scheidet sich viel Russ ab und es entwickeln sich Dämpfe von Salzsäure, die an der Luft stark rauchen.

Da das Chloroform einen niedereren Siedepunkt, als das Wasser hat, so kann es aus den mit Wasser, wenn nöthig, genügend dünnflüssig gemachten Untersuchungsobjecten durch Destillation abgeschieden werden. Es ist hiebei aber zu berücksichtigen, dass erfahrungsgemäss das Chloroform aus Blut oder Organen sich nur dann leicht gewinnen lässt, wenn man im Dampfstrome destillirt, d. h. in den Destillirkolben während der Destillation einen kräftigen Dampfstrom einleitet.[1]) Die Destillation ist bei guter Kühlung vorzunehmen, um Verluste des so leicht flüchtigen Chloroforms zu verhindern.

Wenn in dem Untersuchungsobjecte noch erhebliche Mengen von unverändertem Chloroform vorhanden sind, wie dies bisweilen in Erbrochenem, im Inhalte von Magen und Darm vorkommt, so wird sich dasselbe im Destillate als specifisch schwerere Schichte unter dem Wasser ansammeln, in dem es ja sehr schwer löslich ist; mit Hilfe eines Scheidetrichters, resp. Schüttelkölbchens (siehe Fig. 2, Seite 53) kann man dasselbe dann leicht von dem Wasser trennen und weiter prüfen. Sind dagegen die Mengen des in den Untersuchungsobjecten noch anwesenden Chloroforms sehr gering, und das trifft fast immer für das Blut, Gehirn, sowie andere Organe nach Chloroform-Tod zu, dann erhält man ein trübes Destillat, in welchem die winzigen Chloroformtröpfchen suspendirt sind und sich selbst nach tagelangem Stehen der Flüssigkeit nicht zu einem grösseren Tropfen vereinigen. In diesem Falle bleibt nichts übrig, als das trübe Destillat, so wie es ist, direct zu den Reactionen auf Chloroform zu verwenden.

Sehr charakteristisch und darum für die Erkennung des Chloroforms geeignet ist dessen Geruch; aber derselbe kann leicht durch andere flüchtige Substanzen, welche in das Destillat übergehen, modificirt, verdeckt und ganz unkenntlich gemacht werden. Von chemischen Reactionen sind die folgenden besonders empfindlich und charakteristisch:

1. Man bereitet sich durch Auflösen von Aetzkali in Weingeist alkoholische Kalilauge, bringt von derselben einige Cubikcentimeter in eine Eprouvette, setzt einige Tropfen Anilin, sodann das auf Chloroform zu prüfende Destillat zu und erwärmt. Bei Gegenwart von Chloroform entsteht alsbald Isocyanphenyl ($CN.C_6H_5$), welches sich durch einen ekelhaften, höchst charakteristischen und intensiven Geruch zu erkennen gibt. Diese Reaction verdanken wir A. W. Hofmann.

---

[1]) Den Dampf erzeugt man in einem zweiten Kolben durch Erhitzen von destillirtem Wasser; der Destillirkolben ist mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen und communicirt einerseits mit dem Kolben, der den Dampf liefert, andererseits mit dem Kühlapparate. Bei der quantitativen Bestimmung des gebundenen Ammoniaks (siehe Seite 127) ist eine ähnliche Anordnung getroffen.

2. Man löst eine geringe Quantität, etwa 1 Centigramm β Naphtol[1]) in der genügenden Menge Kalilauge, erwärmt die Lösung gelinde und setzt dann das zu prüfende Destillat zu. Ist Chloroform vorhanden, so tritt sofort eine deutliche Blaufärbung der Flüssigkeit ein. Diese Reaction ist von S. Lustgarten empfohlen worden.

3. Das auf Chloroform zu prüfende Destillat wird in eine Kochflasche gebracht, die mit einem doppelt durchbohrten Korke geschlossen wird. In der einen Bohrung steckt ein rechtwinklig gebogenes Rohr, das bis auf den Boden der Kochflasche reicht und das mit einem Gasometer und einer mit Kalilauge gefüllten Waschflasche verbunden ist; die zweite Bohrung trägt ein rechtwinkelig gebogenes, langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das mit reinen, gut gewaschenen Glasstückchen zum Theile gefüllt ist und am Ende mit einem Peligot'schen Absorptionsapparate in Verbindung steht, der etwas Silberlösung enthält. Man prüft zuerst den Apparat, indem man (bei Ausschaltung des auf Chloroform zu prüfenden Destillates) die aus dem Gasometer kommende, in Kalilauge gewaschene Luft direct in das mit Glasstückchen gefüllte und in einem Verbrennungsofen zum schwachen Glühen erhitzte Rohr leitet. Wenn Alles in Ordnung ist, so darf in der Silbernitratlösung keine Trübung auftreten; bleibt die Silberlösung klar und ist somit die tadellose Beschaffenheit des Apparates erwiesen, so schaltet man zwischen der mit Kalilauge gefüllten Waschflasche und dem zum Glühen erhitzten Rohre die Kochflasche ein, welche das auf Cloroform zu prüfende Destillat enthält und erwärmt, während man den Luftstrom recht langsam durchstreichen lässt, diese Kochflasche gelinde auf 50 bis 60° C. Bei dieser Temperatur führt der Luftstrom das etwa vorhandene Chloroform in Dampfform weg, bringt es in die glühende Röhre, wo es sich zersetzt und zur Bildung von Chlorwasserstoff Anlass gibt, welcher in der Silberlösung Trübung, oder wenn mehr vorhanden ist, einen weissen flockigen Niederschlag von Chlorsilber erzeugt. Diese Reaction ist ungemein empfindlich, sie setzt aber entschieden die beschriebene Vorprüfung des Apparates voraus, damit man sicher ist, dass die Salzsäure nicht von einer Vernnreinigung des Apparates herrührt.

Ist das Untersuchungsobject so reich an Chloroform, dass sich das letztere im Destillate zu Tropfen vereinigt abscheidet, so kann man dem Gerichte ein Tröpfchen desselben, verwahrt in einem gut verschliessbaren Fläschchen oder in einer Glasröhre eingeschmolzen, als Beweismittel überreichen.

---

[1]) Dasselbe ist leicht aus jeder Apotheke zu beschaffen, da es auf Anrathen von Prof. Kaposi in Wien als Heilmittel von den Dermatologen angewendet wird.

II. Metallgifte.

Die hier zu behandelnden Gifte sind die Verbindungen der Metalle: Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Arsen, Antimon, Zinn, Zink, Chrom, Baryum. Die ätzenden Hydroxyde der Alkalimetalle sollen in einem späteren Abschnitte zusammen mit den ätzenden Säuren besprochen werden.

Die Methode zur Abscheidung dieser Gifte ist so gewählt, dass sie erlaubt, jedes einzelne derselben, so wie alle nebeneinander aufzufinden, sie ist im Laufe der Zeit so ausgebildet worden, dass man mit Hilfe derselben ganz minimale Mengen eines jeden dieser giftigen Körper aus grossen Massen von organischer Substanz, wie z. B. aus Leichentheilen, Speisen u. s. w. abscheiden und erkennen kann. Am häufigsten begegnet man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen den Verbindungen des Arsens, indessen kommen auch andere von den genannten giftigen Metallverbindungen bei dergleichen Untersuchungen dem Gerichtschemiker unter die Hand.

Zur Untersuchung können die giftigen Präparate für sich allein, oder gemengt mit den verschiedensten Substanzen kommen, insbesondere häufig sind es Speisen, Erbrochenes, Harn, frische oder exhumirte Leichentheile, welche bei Verdacht einer Vergiftung mit einem Metallgifte dem Chemiker übergeben werden.

Bei der grossen Anzahl der giftigen Verbindungen, die hieher gehören (man bedenke nur, dass jedes der Metalle mit vielen bekannten Säuren eine Unzahl von Salzen liefert), geht es nicht gut an, die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines jeden Präparates zu beschreiben, weil das den Umfang des vorliegenden Buches ungebührlich vergrössern würde, ohne dementsprechend Nutzen zu schaffen; es sollen vielmehr nur die wichtigsten Eigenschaften und die charakteristischen Reactionen angeführt werden, welche den einzelnen Metallen und deren wichtigsten Verbindungen zukommen. Bezüglich der anzuführenden Reactionen sei noch Folgendes bemerkt: Wenn es bei einer gerichtlichen Untersuchung gelingt, ein giftiges Metall in irgend einer Form abzuscheiden, so ist mit aller erdenklichen Sorgfalt festzustellen, dass die abgeschiedene Substanz wirklich jenes Metall oder eine Verbindung desselben ist. Wenn ich z. B. beim Verdachte auf eine Bleivergiftung aus dem Untersuchungsobjecte mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag abscheiden kann, so muss ich erst noch beweisen, dass dieser wirklich Schwefelblei ist, indem ich ihn allen für das Blei charakteristischen Reactionen unterwerfe. Die Reactionen nun, welche im Folgenden für jedes einzelne der Metalle angegeben werden, deren Verbindungen oben als Gifte aufgeführt wurden, sollen, wenn es die Menge des Materiales erlaubt, sämmtlich ausgeführt werden, denn es schadet durchaus nicht, wenn eine oder die andere Reaction überflüssig ist, dagegen kann der Werth einer Untersuchung vollkommen illusorisch werden, wenn nicht mit

genügender Sicherheit erwiesen wurde, dass das abgeschiedene Metallgift wirklich dasjenige ist, wofür es der Chemiker ausgibt.

Die angeführten Metalle gehören in Bezug auf ihr Verhalten zu den in der qualitativen Analyse gebräuchlichen allgemeinen Reagentien 4 verschiedenen Gruppen an, Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer und Wismuth gehören in die I. Gruppe, sie werden aus ihren sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt, die Niederschläge, welche die Sulfide dieser Metalle repräsentiren, sind in Schwefelammonium nicht löslich. Arsen, Antimon, Zinn gehören der II. Gruppe an, sie werden gleichfalls aus ihren sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt, aber diese Sulfide sind in Schwefelammonium löslich. Zink und Chrom werden aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht, dagegen durch Schwefelammonium bei alkalischer Reaction der Flüssigkeit gefällt und gehören somit in die III. Gruppe. Das Baryum gehört, da es weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, wohl aber durch kohlensaures Ammon gefällt wird, in die IV. Gruppe.

Reactionen der Metallgifte.

Silber.

Das *metallische Silber* ist weiss, stark glänzend, ziemlich weich, sehr dehnbar und erst bei grosser Hitze schmelzbar: es oxydirt sich beim Glühen an der Luft nicht und gehört somit zu den edlen Metallen. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich nicht auf, dagegen wird es von concentrirter heisser Schwefelsäure, sowie von Salpetersäure gelöst, d. h. in schwefelsaures, resp. salpetersaures Silber verwandelt.

Das *Silberoxyd* ($Ag_2 O$) ist ein braunes, amorphes Pulver, das im Wasser spurenweise, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich ist. Beim Glühen zerfällt es in metallisches Silber und Sauerstoffgas.

Die *Silbersalze* sind meist farblos, nicht flüchtig, am Lichte veränderlich, was durch Schwärzung derselben angezeigt wird. Von den gebräuchlichsten Silbersalzen ist das schwefelsaure Silber ($Ag_2 S O_4$) und das salpetersaure Silber ($Ag N O_3$) im Wasser löslich, das erstere ziemlich schwer, das letztere leicht löslich, die Lösungen dieser Salze reagiren, wenn sie keine freie Säure enthalten, vollständig neutral.

Schwefelwasserstoff, sowie Schwefelammonium fällen aus deu Lösungen der Silbersalze auch bei saurer Reaction schwarzes Schwefelsilber ($Ag_2 S$), welches sowohl in verdünnten Säuren, als in alkalischen Laugen, als in Schwefelammonium unlöslich ist, dagegen von concentrirter Salpetersäure in der Wärme unter Abscheidung von Schwefel gelöst wird.

Aetzkali erzeugt in den Lösungen der Silbersalze einen braunen Niederschlag von Silberoxyd, der im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht, in Ammoniak dagegen leicht löslich ist.

Ammoniak fällt, wenn es in sehr geringer Menge der Lösnng eines Silbersalzes zugesetzt wird, braunes Silberoxyd, das im Ueberschusse

von Ammoniak sich zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Enthält die Silberlösung freie Säure, so entsteht beim Neutralisiren und weiteren Zusetzen von Ammoniak kein Niederschlag.

Kohlensaures Kalium, sowie kohlensaures Natrium erzeugen in der Lösung eines Silbersalzes einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Silber (Ag_2CO_3), der im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich ist, aber von Ammoniak leicht aufgelöst wird.

Chromsaures Kalium erzeugt in den Lösungen der Silbersalze, wenn dieselben nicht gar zu verdünnt sind, einen dunkelrothbraunen Niederschlag von chromsaurem Silber (Ag_2CrO_4), welcher in Ammoniak, sowie in Salpetersäure, endlich in sehr viel Wasser löslich ist.

Die bei weitem wichtigste Reaction für die Silbersalze ist die durch Salzsäure, sowie durch Kochsalz oder andere lösliche Metallchloride bewirkte. Salzsäure, sowie die löslichen Chloride erzeugen in den Auflösungen der Silbersalze einen weissen Niederschlag von Chlorsilber ($AgCl$); bei ausserordentlich grosser Verdünnung wird die Flüssigkeit nur opalisirend und erst nach langem Stehen scheiden sich Flöckchen von dem Niederschlage ab, bei irgend nennenswerther Concentration der Silbersalzlösung aber scheidet sich das Chlorsilber sofort als ein flockiger, käseartiger Niederschlag ab. Das Chlorsilber ist in verdünnten Säuren unlöslich, in Ammoniak leicht und vollständig löslich, am Lichte färbt es sich bald violett.

Die Silbersalze geben, mit Soda gemengt und mit der Löthrohrflamme oder auf dem Kohlenstäbchen in der Flamme des Bunsenschen Brenners behandelt, ein weisses, glänzendes, ductiles Metallkorn von Silber, das in Salpetersäure leicht löslich ist; die salpetersaure Lösung zeigt die angeführten Reactionen der Silbersalze.

Quecksilber.

Die hervorragendste Eigenschaft des *metallischen Quecksilbers* ist die, dass es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, diese Eigenschaft theilt keines der bekannten Metalle mit ihm. Es ist zinnweiss, stark metallisch glänzend, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Bei 360° C. siedet es und verbindet sich, wenn Sauerstoff, resp. atmosphärische Luft zugegen ist, zu Quecksilberoxyd, welches jedoch bei Steigerung der Temperatur in Sauerstoff und Quecksilber zerlegt wird. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur an, concentrirte kochende Schwefelsäure verwandelt es in schwefelsaures Quecksilber. Wirkt Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Quecksilber, so entsteht salpetersaures Quecksilberoxydul, dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Salpetersäure in der Wärme einwirken lässt, das Quecksilber aber im Ueberschusse vorhanden ist. Wirkt aber überschüssige Salpetersäure in der Wärme ein, so entsteht salpetersaures Quecksilberoxyd. Königswasser löst das Quecksilber leicht auf, die Lösung enthält Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd.

Das Quecksilber verbindet sich mit dem Sauerstoff nach zwei Verhältnissen und liefert dadurch das Quecksilberoxydul (Hg_2O)

und das Quecksilberoxyd (HgO). Diesen zwei Oxyden entsprechen 2 Reihen von Salzen: die Quecksilberoxydulsalze und die Quecksilberoxydsalze, welche in vielen Reactionen wesentlich von einander verschieden sind.

Quecksilberoxydul (Hg_2O). Dasselbe ist ein schwarzes, amorphes Pulver, das sich bei gelindem Erhitzen in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber, bei gesteigerter Hitze in Quecksilber und Sauerstoff zersetzt.

Die *Quecksilberoxydulsalze* sind bis auf wenige Ausnahmen farblos, einige davon sind im Wasser löslich, die meisten jedoch sind schwer löslich oder unlöslich, die Lösungen der Quecksilberoxydulsalze röthen blaues Lackmuspapier, auch wenn sie keine freie Säure enthalten.

Schwefelwasserstoff, sowie Schwefelammonium fällen aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze einen schwarzen Niederschlag, der ein Gemenge von einfach Schwefelquecksilber (HgS) und metallischem Quecksilber ist. Dieser Niederschlag ist im Ueberschusse von Schwefelammonium nicht löslich, er löst sich aber in einer Auflösung von zweifach Schwefelnatrium vollständig auf, während einfach Schwefelnatrium metallisches Quecksilber ungelöst lässt und nur das Schwefelquecksilber löst; die Lösung enthält einfach Schwefelquecksilber. Der Niederschlag wird durch kochende Salpetersäure in die weisse Verbindung $HgNO_3 + HgS$ umgewandelt, von Königswasser wird er leicht gelöst.

Aetzkali und Aetznatron erzeugen in den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze schwarze Niederschläge von Quecksilberoxydul, unlöslich im Ueberschusse des Fällungsmittels; auch Ammoniak erzeugt einen schwarzen im Ueberschusse von Ammoniak unlöslichen Niederschlag, der ein Gemenge von basischen Salzen ist, welche neben Quecksilber Ammoniak und die Amidgruppe (NH_2) enthalten.

Kohlensaures Kalium oder kohlensaures Natrium fällt aus Quecksilberoxydulsalzen einen schmutzig weissen, bald schwarz werdenden Niederschlag, der sich beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt.

Salzsäure, sowie lösliche Metallchloride, z. B. Kochsalz, scheiden aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2) auch Calomel genannt, ab. Dieser Niederschlag wird sowohl durch Ammoniak wie durch Kalilauge schwarz; Ammoniak erzeugt eine Verbindung von der Zusammensetzung $Hg_2(NH_2)_2 + Hg_2Cl_2$, während Kalilauge Quecksilberoxydul abscheidet. Salzsäure, sowie Salpetersäure wirken in der Kälte auf den Calomel nicht ein, beim Kochen lösen sie ihn langsam, u. zw. die Salzsäure unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zu Chlorid, die Salpetersäure zu Chlorid und Nitrat. Königswasser, sowie Chlorwasser lösen den Calomel leicht auf, indem sie Quecksilberchlorid erzeugen.

Chromsaures Kalium erzeugt in den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze einen rothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul, der in Salpetersäure schwer löslich ist und durch Aetzkali unter Zersetzung schwarz gefärbt wird.

Jodkalium fällt aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze grünlichgelbes Quecksilberjodür ($Hg_2 J_2$), das sich auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Jodkalium schwärzlich färbt und in einem grösseren Ueberschusse auflöst.

Metallisches Kupfer scheidet aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze metallisches Quecksilber ab; wenn man auf ein blankes Kupferblech einen Tropfen Quecksilberoxydulsalzlösung bringt, so entsteht ein grauer Fleck, der nach dem Abspülen mit Wasser und Reiben mit Filtrirpapier silberglänzend wird, beim Erhitzen aber verschwindet, indem sich das Quecksilber verflüchtigt.

Zinnchlorür erzeugt in den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber; wenn man diesen nach Zusatz von Salzsäure kocht, so vereinigen sich die Quecksilberpartikelchen zu grösseren Kugeln, resp. Tropfen; noch leichter erfolgt dies beim Abdampfen der ganzen Flüssigkeit zur Trockene.

Die Quecksilberoxydulverbindungen liefern, wenn sie mit wasserfreiem kohlensauren Natron gemengt, in einem Glaskölbchen (siehe Fig. 1, Seite 3), erhitzt werden, metallisches Quecksilber, das sich als ein grauer Beschlag an den kälteren Stellen des Kölbchens ablagert; man kann entweder mit freiem Auge, oder wenn der Beschlag geringfügig ist, mit der Loupe die Quecksilberkügelchen, resp. Tröpfchen erkennen. Diese Reaction ist sehr empfindlich und für den Nachweis des Quecksilbers am meisten charakteristisch.

Quecksilberoxyd ($Hg O$). Das durch Erhitzen des Quecksilbers an der Luft erhaltene Oxyd, sowie das durch Erhitzen des Nitrates dargestellte Oxyd ist roth, das aus den Quecksilberoxydsalzen mittelst Kali gefällte Oxyd ist gelb, nach dem Trocknen orangefarben; im Wasser ist das Quecksilberoxyd spurenweise löslich, von Säuren wird es leicht aufgelöst unter Umwandlung in die entsprechenden Salze. In der Glühhitze zersetzt sich das Quecksilberoxyd und verflüchtigt sich dabei vollständig. Nimmt man diese Zersetzung in einem Kölbchen vor, so kann man das entweichende Sauerstoffgas mittelst eines glimmenden Holzspans nachweisen und das Quecksilber an dem grauen Beschlage erkennen, der sich im Halse des Kölbchens ablagert.

Die *Quecksilberoxydsalze* sind meist farblos, die basischen Salze sind gelb, das Jodid ist prachtvoll roth. Im Wasser lösen sich das Chlorid, Bromid und Cyanid unverändert, die übrigen Quecksilberoxydsalze zerlegen sich zumeist, wenn sie mit viel Wasser in Berührung kommen, unter Abscheidung unlöslicher basischer Salze, die auf Zusatz von freier Salpetersäure gelöst werden. Das Quecksilberchlorid ist dadurch ausgezeichnet, dass es auch in Alkohol und Aether löslich ist. Die wässerigen Lösungen der Quecksilberoxydsalze röthen Lackmuspapier. Beim Erhitzen werden diese Salze entweder zersetzt, oder sie sind, wie das Chlorid, Bromid und Jodid unverändert flüchtig; vom Quecksilberchlorid ist bekannt, dass es sich schon in ganz erheblichen Mengen verflüchtigt, wenn man eine wässerige Lösung desselben auf dem Wasserbade abdampft.

Schwefelwasserstoff, sowie Schwefelammonium bewirken, wenn sie in genügender Menge zugesetzt werden, in den Lösungen der Quecksilberoxydsalze einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber (HgS), der im Ueberschusse des Schwefelammoniums nicht löslich ist, dagegen von Schwefelkalium und Schwefelnatrium leicht gelöst wird. Wenn man zu der Lösung des Quecksilberoxydsalzes nur sehr wenig Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zusetzt, so erhält man nach dem Umschütteln einen weissen Niederschlag; ein etwas grösserer Zusatz des Fällungsmittels bewirkt, dass der Niederschlag nacheinander gelb, orange, roth, braun wird, erst ein Ueberschuss des Fällungsmittels erzeugt schwarzes Schwefelquecksilber. Die hellgefärbten Niederschläge sind Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit dem in Lösung befindlichen Quecksilbersalze. Wenn die Lösung viel freie Mineralsäure enthält, so bewirkt Schwefelwasserstoff die Fällung erst nach dem Verdünnen mit Wasser. Salzsäure, sowie Salpetersäure lösen selbst in der Kochhitze das Schwefelquecksilber nicht auf, Königswasser löst es leicht.

Kalilauge fällt, wenn sie in genügender Menge der Lösung eines Quecksilberoxydsalzes zugesetzt wird, gelbes Quecksilberoxyd, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist. Wird die Kalilauge in unzureichender Menge angewendet, so entstehen rothbraune Niederschläge von basischen Quecksilberoxydsalzen. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen fällt Aetzkali aus den Quecksilberoxydsalzen nicht gelbes Quecksilberoxyd, sondern weisse Niederschläge, welche Quecksilberammoniumverbindungen sind.

Ammoniak erzeugt in den Quecksilberoxydsalzen weisse Niederschläge, welche ähnlich zusammengesetzt sind wie jene, welche durch Kalilauge bei Gegenwart von Ammoniaksalzen entstehen. Der aus Quecksilberchloridlösung durch Ammoniak gefällte Niederschlag (weisser Präcipitat) ist Quecksilberammoniumchlorid und ist nach der Formel NH_2HgCl zusammengesetzt; er ist in Säuren löslich, in Ammoniak unlöslich, durch Aetzkali wird er unter Ammoniakentwicklung und Bildung eines gelben Niederschlages zerlegt.

Kohlensaures Kalium, sowie kohlensaures Natrium erzeugen in den Lösungen der Quecksilberoxydsalze rothbraune Niederschläge von basischen Quecksilbersalzen der betreffenden Säuren. Enthält die Quecksilberlösung ein Ammoniaksalz in erheblicher Menge, so erzeugt das kohlensaure Alkali einen weissen Niederschlag, der dem unter gleichen Bedingungen durch ätzende Alkalien erzeugten ähnlich ist.

Doppelt kohlensaures Kalium oder Natrium verhält sich nicht gegen alle Quecksilberoxydsalze gleich; Quecksilberchlorid wird, wenn das Reagens ganz frei von einfach kohlensaurem Natrium (Soda) ist, nicht sogleich gefällt, während salpetersaures Quecksilberoxyd sofort einen rothbraunen Niederschlag gibt, gerade so, als ob einfach kohlensaures Natrium angewendet worden wäre.

Jodkalium erzeugt in den Lösungen der Quecksilberoxydsalze einen prächtig zinnoberrothen Niederschlag von Quecksilberjodid (HgJ_2), welcher in einem Ueberschusse von Jodkalium sehr leicht,

in einem Ueberschusse des Quecksilbersalzes schwerer löslich ist. Das trockene Quecksilberjodid schmilzt beim Erhitzen, sublimirt und liefert ein gelbes Sublimat, welches nach einiger Zeit roth wird.[1]) Gegen Reagentien ist das Quecksilberjodid sehr beständig. In kochender Schwefelsäure löst es sich auf und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser unverändert ab, concentrirte Salpetersäure zersetzt das Jodid nur langsam unter Abscheidung von Joddämpfen, in Salzsäure löst es sich auf; aus dieser Lösung kann durch Zinnchlorür das metallische Quecksilber nur nach Zusatz von Aetzkali bis zur alkalischen Reaction abgeschieden werden. Die Hydrate und Carbonate der Alkalimetalle wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf das Quecksilberjodid nicht ein, kochende Kalilauge zersetzt es theilweise unter Bildung eines Oxydjodides. Beim Glühen mit kohlensaurem Natron und Cyankalium im Kölbchen findet Zersetzung und demgemäss Abscheidung von metallischem Quecksilber statt, mit kohlensaurem Natron allein gelingt diese Reaction nicht.

Zinnchlorür bewirkt, wenn es in geringer Menge der Lösung des Quecksilberchlorids oder, bei Gegenwart von Salzsäure oder von einem Metallchlorid, der Lösung eines anderen Quecksilberoxydsalzes zugesetzt wird, einen weissen Niederschlag von Calomel: $2\,HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$.

Ein Ueberschuss von Zinnchlorür bewirkt die Abscheidung von metallischem Quecksilber: $HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4$.

Gegen metallisches Kupfer, sowie gegen kohlensaures Natron beim Glühen im Kölbchen verhalten sich die Quecksilberoxydsalze ebenso, wie die Quecksilberoxydulsalze.

Cyanquecksilber ($HgCy_2$). Diese Quecksilberverbindung zeigt gegen mehrere Reagentien ein ganz anderes Verhalten, als die anderen Quecksilberoxydsalze, weshalb auf dasselbe näher eingegangen werden muss.

Die wässerige Lösung des Quecksilbercyanids wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, mit Salpetersäure, besonders aber mit Salzsäure zersetzt, indem Cyanwasserstoff frei wird.

Beim Erhitzen des trockenen Cyanquecksilbers entsteht Cyangas, metallisches Quecksilber und braunes Paracyan.

Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak, kohlensaure Alkalien verändern die Lösung des Quecksilbercyanids auch beim Erwärmen nicht.

Salpetersaures Silber erzeugt in der Lösung des Quecksilbercyanides nicht Cyansilber; ist die Lösung concentrirt, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der eine Verbindung von Cyanquecksilber mit salpetersaurem Silber ist.

Jodkalium erzeugt in der Lösung des Cyanquecksilbers einen aus Jodkalium und Cyanquecksilber bestehenden krystallinischen Niederschlag, der sich in viel Wasser löst und in dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure unter Abscheidung von rothem Jodquecksilber zerlegt wird.

---

[1]) Dieser Farbenübergang kann wesentlich beschleunigt werden dadurch, dass man mit einem Glasstabe an einer Stelle das Sublimat reibt.

Schwefelwasserstoff, sowie Schwefelammonium fällen aus den Lösungen des Quecksilbercyanids schwarzes Schwefelquecksilber, u. zw. erzeugen schon die ersten Portionen des Fällungsmittels, auch wenn sie zur vollständigen Ausfällung nicht hinreichen, schwarzes Sulfid, weil Verbindungen desselben mit dem Cyanid nicht existiren.

Die charakteristischeste Raction für alle Quecksilberverbindungen ist die, dass sie beim Glühen mit wasserfreier Soda im Kölbchen den Beschlag von metallischem Quecksilber geben der aus kleinen Metalltröpfchen besteht. Diese Reaction allein genügt schon für den Nachweis des Quecksilbers, denn wir kennen kein anderes, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall.

Blei.

Das *metallische Blei* ist bläulichgrau, glänzt auf frischer Schnittfläche, wird aber an der Luft in Folge eintretender Oxydation bald matt, es ist weich, dehnbar, ziemlich leicht schmelzbar und in der Hitze an der Luft leicht oxydirbar. Salzsäure und mässig concentrirte Schwefelsäure greifen es selbst in der Hitze nur wenig an, verdünnte Salpetersäure dagegen verwandelt es, besonders in der Wärme, leicht in salpetersaures Blei.

Von den Verbindungen des Bleis mit Sauerstoff, dem Bleisuboxyd (Pb_2O), dem Bleioxyd (PbO), Bleisuperoxyd (PbO_2) und Bleisuperoxyd-Oxyd ($2PbO + PbO_2$) haben nur die drei letztgenannten für uns ein grösseres Interesse.

Das *Bleioxyd* ist in reinem Zustande ein gelbes Pulver mit einem röthlichen Stich, beim Erhitzen wird es braun, nach dem Erkalten nimmt es aber seine ursprüngliche Farbe wieder an. In der Rothglühhitze schmilzt es leicht und erstarrt dann beim Erkalten zu einer schuppig krystallinischen Masse. Kohle, organische Substanzen, sowie Wasserstoffgas reduciren das Bleioxyd in der Glühhitze leicht zu metallischem Blei, weshalb es vor dem Löthrohr in der Reductionsflamme, sowie auf dem Kohlenstäbchen ein Bleikorn liefert. An der Luft nimmt das Bleioxyd allmälig Kohlensäure auf, bildet kohlensaures Blei und braust dann mit Säuren auf. Reines Wasser löst eine Spur von Bleioxyd auf und zeigt dann gegen Lackmuspapier deutlich alkalische Reaction; am besten wird das Bleioxyd von verdünnter Salpetersäure und Essigsäure gelöst.

Das *Bleihyperoxyd* oder *Bleisuperoxyd* ist gewöhnlich ein dunkelbraunes Pulver, es kann auch als schwarzbraune, glänzende, krystallinische Masse erhalten werden. Beim Erhitzen gibt es Sauerstoff ab und geht in Bleioxyd über, Salzsäure verwandelt es in der Wärme unter Chlorentwicklung in Chlorblei, erhitzte Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung in schwefelsaures Blei, wässerige schweflige Säure führt es ohne Sauerstoffentwicklung in schwefelsaures Blei über. In verdünnter Salpetersäure löst sich das Bleihyperoxyd nur bei Gegenwart organischer Substanzen, wie z. B. Weingeist, Zucker; es entwickelt sich Kohlensäure und die Lösung enthält salpetersaures Blei. Vor dem Löthrohre und im Kohlenstäbchen verhält sich das Bleisuperoxyd im Wesentlichen so, wie das Bleioxyd.

Das *Bleisuperoxyd-Oxyd*, auch *rothes Bleisuperoxyd* oder gewöhnlich *Mennige* genannt, ist ein zinnoberrothes Pulver, welches bei gelindem Erhitzen sich schwärzt, beim Erkalten wieder roth wird, bei stärkerem Erhitzen aber unter Sauerstoffabgabe in Bleioxyd übergeht. Verdünnte Salpetersäure, sowie verdünnte Essigsäure zerlegen die Mennige, indem sie Bleioxyd auflösen und braunes Bleisuperoxyd ungelöst zurücklassen. Concentrirte Essigsäure löst die Mennige vollständig auf, beim Verdünnen der Lösung mit viel Wasser scheidet sich allmälig braunes Bleisuperoxyd ab, während essigsaures Blei gelöst bleibt. Wird Mennige mit Salzsäure erhitzt, so entsteht unter Chlorentwicklung Chlorblei; wirkt die Salzsäure in geringer Menge, oder bei gewöhnlicher Temperatur ein, so entsteht ein Gemisch von Chlorblei und braunem Bleisuperoxyd. Bei Gegenwart von organischer Substanz, wie z. B. Zucker, wird die Mennige von verdünnter Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung vollständig aufgelöst. Vor dem Löthrohr verhält sich die Mennige wie das Bleioxyd.

Die *Bleisalze* sind meist farblos, nicht flüchtig, die löslichen schmecken süsslich zusammenziehend, ihre Lösungen reagiren auf Lackmus sauer. Von den löslichen Bleisalzen sind die gebräuchlichsten das salpetersaure und das essigsaure Salz.

Schwefelwasserstoff, sowie Schwefelammonium erzeugen in den Lösungen der Bleisalze einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei (PbS); derselbe ist in kalten verdünnten Säuren, in alkalischen Laugen, sowie in Schwefelammonium unlöslich, von heisser Salpetersäure wird er zerlegt; ist dieselbe verdünnt, so wird Schwefel abgeschieden und alles Blei geht als salpetersaures Blei in Lösung, ist die Säure concentrirt (rauchend), so entsteht nur unlösliches schwefelsaures Blei, bei einer Säure von mittlerer Concentration wird ein Theil des Bleies in unlösliches Sulfat, ein Theil in lösliches Nitrat verwandelt. Die Gegenwart beträchtlicher Mengen von einer Mineralsäure hindert die Fällung des Bleies durch Schwefelwasserstoff, sie erfolgt erst nach Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser. Wird eine Lösung von Chlorblei oder die Lösung irgend eines Bleisalzes bei Gegenwart von freier Salzsäure oder einem löslichen Metallchlorid mit Schwefelwasserstoff gefällt, so entsteht anfangs ein rother Niederschlag, der eine Verbindung von Schwefelblei mit Chlorblei repräsentirt und erst bei Ueberschuss von Schwefelwasserstoff bildet sich das schwarze Schwefelblei.

Aetzkali, sowie Aetznatron, bringt in den Lösungen der Bleisalze einen weissen Niederschlag von Bleioxydhydrat hervor, der im Ueberschusse des Alkalis löslich ist.

Ammoniak erzeugt in den Bleisalzlösungen weisse Niederschläge, die gewöhnlich aus basischen Bleisalzen bestehen; das essigsaure Blei verhält sich gegen Ammoniak anders, wenn man nämlich eine Lösung von neutralem essigsauren Blei (Bleizucker) mit Ammoniak versetzt, so bleibt die Flüssigkeit klar, indem sich ein lösliches basisches Bleiacetat bildet, erst nach längerer Zeit scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der ein Gemenge eines überbasischen Acetates mit Bleioxydhydrat ist.

Kohlensaures Kalium oder Natrium erzeugt in den Bleisalzlösungen einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Blei, der im Ueberschusse des Fällungsmittels ein wenig, in Kalilauge dagegen leicht löslich ist.

Salzsäure, sowie lösliche Metallchloride fällen aus Bleisalzlösungen, wenn dieselben ziemlich concentrirt sind, weisses Chorblei ($PbCl_2$), das in viel Wasser, besonders beim Erwärmen sich löst, durch Ammoniak wird dasselbe in das unlösliche basische Chlorblei übergeführt, welches ein weisser Niederschlag ist. Diese Reaction ist nicht empfindlich, sie tritt wegen der Löslichkeit des Chlorblei's nur in concentrirten Flüssigkeiten auf.

Jodkalium bewirkt in den Lösungen der Bleisalze einen gelben Niederschlag von Jodblei (PbJ_2), der in viel Wasser löslich ist, im Ueberschusse des Jodkaliums, sowie in Aetzkalilauge sich leicht löst; Ammoniak verwandelt denselben nach und nach in weisses basisches Jodblei. Auch diese Reaction ist wegen der Löslichkeit des Jodblei's in Wasser nicht sehr empfindlich.

Schwefelsäure, sowie lösliche schwefelsaure Salze erzeugen in den Bleisalzlösungen einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Blei ($PbSO_4$), der sowohl in Wasser, als in verdünnten Säuren fast unlöslich ist. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach längerer Zeit, besonders, wenn viel freie Säure vorhanden ist. Die Reaction wird empfindlicher, wenn man einen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zusetzt, da in ihr das schwefelsaure Blei schwerer löslich ist, als im Wasser. Sehr kleine Mengen von Blei werden in der Weise abgeschieden, dass man nach dem Zusatze der verdünnten Schwefelsäure die Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf ein sehr kleines Volumen verdampft und dann mit Wasser übergiesst, wobei das schwefelsaure Blei ungelöst bleibt. Heisse Salzsäure, sowie heisse concentrirte Salpetersäure lösen etwas schwefelsaures Blei auf, die Lösungen von essigsaurem und weinsaurem Ammoniak lösen gleichfalls schwefelsaures Blei auf, Kalilauge löst es ziemlich leicht auf.

Die Reaction mit Schwefelsäure ist für Bleisalze charakteristisch, da die Schwefelsäure nur noch mit den alkalischen Erden und mit dem Quecksilber in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen bildet, die aber alle vom schwefelsauren Blei leicht zu unterscheiden sind. Von den Sulfaten der alkalischen Erden unterscheidet sich das schwefelsaure Blei durch seine Löslichkeit in Kalilauge, sowie dadurch, dass es beim Befeuchten mit Schwefelammonium in schwarzes Schwefelblei verwandelt wird, vom schwefelsauren Quecksilberoxydul dadurch, dass es auf Zusatz von Ammoniak seine weisse Farbe nicht ändert, während das Quecksilbersalz dadurch schwarz wird.

Chromsaures Kalium, und zwar gelbes, sowie rothes, fällt aus den Lösungen der Bleisalze gelbes chromsaures Blei ($PbCrO_4$), welches in Kalilauge leicht, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich ist.

Mit Soda gemengt und in der Reductionsflamme vor dem Löthrohre erhitzt, werden die Bleisalze reducirt und man erhält Kügelchen von metallischem Blei, welche weich und dehnbar sind und sich in verdünnter Salpetersäure leicht auflösen. Auch auf dem Kohlenstäbchen gelingt die Reduction der Bleisalze leicht. Die durch Auflösen der Bleikügelchen in Salpetersäure erhaltene Lösung zeigt alle angeführten charakteristischen Reactionen der Bleisalze.

Kupfer.

Das *metallische Kupfer* hat die bekannte, charakteristische, kupferrothe Farbe und starken Metallglanz, selbst ganz fein vertheiltes Kupfer, wie es durch Reduction des Oxydes oder durch Fällung erhalten wird, nimmt beim Reiben in der Achatschale diesen Glanz an. Das Kupfer ist ziemlich hart, zähe, dehnbar und schwer schmelzbar. An trockener Luft ist es beständig, an feuchter Luft und noch schneller bei Berührung mit Wasser und Luft überzieht es sich mit grünem, basisch kohlensaurem Kupfer. Beim Glühen an der Luft überzieht sich das Kupfer mit einer schwarzen Rinde von Kupferoxyd. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen selbst in der Siedehitze das Kupfer nicht oder nur spurenweise, Salpetersäure löst es leicht, kochende concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Kupfersulfat unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die nicht leuchtende Gas- oder Weingeistflamme wird durch hineingehaltenes Kupfer grün gefärbt.

Das Kupfer bildet mit dem Sauerstoff zwei wohlcharakterisirte Oxyde, nämlich das Kupferoxydul (Cu_2O) und das Kupferoxyd (CuO); diesen beiden entsprechend existiren zwei Reihen von Salzen, nämlich die Kupferoxydulsalze und die Kupferoxydsalze.

Das *Kupferoxydul*, ein rothes krystallinisches Pulver, ist an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig, geht aber beim Glühen in Kupferoxyd über; das Kupferoxydulhydrat oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Salzsäure verwandelt das Kupferoxydul in Kupferchlorür (Cu_2Cl_2), welches in concentrirter Salzsäure löslich ist und aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser gefällt wird. Die Lösung des Kupferchlorürs absorbirt an der Luft begierig Sauerstoff und färbt sich grün, indem Kupferchlorid entsteht. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Kupferoxydul, metallisches Kupfer wird abgeschieden und schwefelsaures Kupfer geht in Lösung. Wässerige schweflige Säure löst Kupferoxydul zu einer farblosen Flüssigkeit. Salpetersäure oxydirt das Kupferoxydul unter Entwicklung von Stickoxyd und bildet salpetersaures Kupferoxyd.

Kupferoxydulsalze. Wegen der zersetzenden Einwirkung, welche die meisten Säuren auf das Kupferoxydul ausüben, kennen wir nur wenig Kupferoxydulsalze, am meisten kommt man noch mit dem Chlorür zusammen. Die wesentlichsten Reactionen dieser Oxydulsalze sind folgende:

Schwefelwasserstoff, sowie Schwefelammonium erzeugen in den Lösungen der Kupferoxydulsalze einen schwarzen Niederschlag von Halbschwefelkupfer (Cu_2S), der im Ueberschusse des Schwefelammoniums unlöslich ist.

Aetzkali und Aetznatron fällen aus den Lösungen der Kupferoxydulsalze einen gelben Niederschlag von Kupferoxydul, der im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich ist.

Kohlensaure Alkalien scheiden aus den Kupferoxydulsalzen ebenso gelbes Kupferoxydul ab, wie die ätzenden Alkalien.

Ammoniak, sowie kohlensaures Ammoniak, im Ueberschusse den Lösungen der Kupferoxydulsalze zugesetzt, bilden mit denselben bei Ausschluss der Luft vollkommen farblose Lösungen, die sehr begierig Sauerstoff aufnehmen und daher bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft sofort blau werden. In der farblosen ammoniakalischen Lösung erzeugt Aetzkali den gelben Niederschlag von Kupferoxydul, andererseits löst sich das durch Aetzkali gefällte Kupferoxydul in überschüssigem Ammoniak leicht auf.

Jodkalium erzeugt in den Lösungen der Kupferoxydulsalze einen weissen Niederschlag von Kupferjodür ($Cu_2 J_2$).

Vor dem Löthrohr verhalten sich das Kupferoxydul und dessen Salze so wie das Kupferoxyd, nur besteht der Unterschied, dass die Boraxperle vom Kupferoxydul schon in der äusseren Flamme rothbraun gefärbt wird, während das Kupferoxyd diese Färbung erst bei der Reduction zeigt.

Das *Kupferoxyd* ist eine amorphe, schwarze Substanz, welche beim Erhitzen bis zur mässigen Rothgluth unverändert bleibt, bei höheren Hitzegraden, insbesondere, wenn dieselben bis zum Schmelzen des Oxydes steigen, Sauerstoff abgibt und in Kupferoxydul übergeht. Das Kupferoxyd ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Säuren. Durch Erhitzen mit Kohle, mit organischen Substanzen wird das Kupferoxyd leicht zu metallischem Kupfer reducirt.

Die *Kupferoxydsalze* sind, wenn sie Krystallwasser enthalten, blau oder grün, im wasserfreien Zustande farblos, einige, wie das wasserfreie Kupferchlorid, sind braun. Viele von diesen Salzen sind im Wasser löslich, die Lösungen sind blau oder grün und röthen blaues Lackmuspapier.

Schwefelwasserstoff, sowie Schwefelammonium erzeugt in den Lösungen der Kupferoxydsalze einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer ($Cu S$), der weder in verdünnten Säuren, noch in alkalischen Laugen löslich ist, dagegen von concentrirter Salpetersäure leicht oxydirt und gelöst wird. Schwefelkalium-, sowie Schwefelnatriumlösung nehmen Schwefelkupfer nicht oder doch nur in kaum nennenswerther Spur auf, dagegen löst gelbes Schwefelammonium das Schwefelkupfer in ganz merklicher Menge auf, besonders, wenn es in der Kochhitze einwirkt. Cyankaliumlösung löst das Schwefelkupfer leicht und vollständig auf.

Aetzkali und Aetznatron fällen aus den Kupferoxydsalzlösungen einen hellblauen, voluminösen Niederschlag von Kupferhydroxyd ($Cu H_2 O_2$), welcher beim Kochen der Flüssigkeit schwarz wird, indem er Wasser verliert und in die Verbindung $3 Cu O, H_2 O$ übergeht. Kocht man eine Kupferoxydsalzlösung mit weniger Kalilauge, als zur vollständigen Zersetzung erfordert wird, so entsteht nicht der schwarze

Niederschlag von Kupferoxyd, sondern ein bläulicher oder grünlicher Niederschlag, der ein basisches Kupfersalz ist. Kleine Mengen von Kupferhydroxyd sind in grossen Mengen concentrirter Kalilauge löslich, die Lösung ist dunkelblau und scheidet erst nach dem Verdünnen mit Wasser beim Kochen schwarzes Kupferoxyd ab. Wenn die Kupfersalzlösung eine nicht flüchtige organische Säure, wie Weinsäure, Citronensäure enthält, so entsteht auf Zusatz von Aetzkali bis zur alkalischen Reaction keine Fällung, sondern eine dunkelblaue, klare Lösung, die auch beim Kochen unverändert bleibt.

Kohlensaures Kali oder Natron fällt grünlichblaues, basisch-kohlensaures Kupfer, welches beim Kochen in schwarzes Hydroxyd übergeht, in Ammoniak zu einer blauen, in Cyankaliumlösung zu einer farblosen Flüssigkeit sich auflöst.

Ammoniak fällt, wenn es in geringer Menge zu den Lösungen von Kupferoxydsalzen zugesetzt wird, blaue Niederschläge von basischen Kupfersalzen, welche sich in einem Ueberschusse von Ammoniak zu einer prächtig lasurblauen Flüssigkeit lösen. Aetzkali erzeugt in solchen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur einen blauen, in der Kochhitze einen schwarzbraunen Niederschlag. Kohlensaures Ammoniak verhält sich gegen Kupferoxydsalze so, wie Ammoniak.

Gelbes Blutlaugensalz erzeugt in den Lösungen der Kupferoxydsalze einen rothbraunen Niederschlag von Ferrocyankupfer, der in Salzsäure unlöslich ist. In sehr verdünnten Kupferlösungen entsteht anfangs nur eine rothbraune Färbung der Flüssigkeit und erst nach längerem Stehen scheidet sich der Niederschlag von Ferrocyankupfer flockig ab. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich, sie muss aber in neutraler oder saurer, nicht in alkalischer Flüssigkeit angestellt werden.

Metallisches Eisen fällt aus Kupferlösungen das Kupfer mit seiner charakteristischen rothen Farbe, wenn man also ein blankes Eisenblech oder einen polirten Eisendraht in eine schwach angesäuerte Kupferlösung hineinstellt, so überziehen sich dieselben bald mit einer kupferrothen Schichte. Diese Reaction ist sehr charakteristisch und empfindlich. Wenn man eine Kupfersalzlösung, die mit Salzsäure schwach angesäuert ist, in ein Platinschälchen giesst und dann ein Stückchen Zinkblech hineinstellt, so überzieht sich das Platinschälchen bald mit einer rothen Schichte von metallischem Kupfer.

Vor dem Löthrohr zeigen die Kupferverbindungen folgende charakteristischen Reactionen: In der Reductionsflamme mit Soda erhitzt, werden sie so wie auf dem Kohlenstäbchen leicht zu metallischem Kupfer reducirt, das an seiner rothen Farbe kenntlich ist; die Flamme wird durch die Kupferverbindungen intensiv grün gefärbt.

Die Boraxperle wird durch Kupferoxyd in der Oxydationsflamme heiss grün, kalt blau gefärbt. In der Reductionsflamme erfolgt, besonders nach Zusatz einer Spur Zinn oder Zinnoxyd, Reduction, worauf die Perle nach dem Erkalten roth erscheint, die rothe Perle wird beim Behandeln in der Oxydationsflamme blau, in der Reductionsflamme neuerdings roth.

Wismuth.

Das *metallische Wismuth* ist von röthlichweisser Farbe, blätteriger Structur, lebhaftem Metallglanz, es ist spröde, leicht schmelzbar (bei 260°), in der Weissgluth flüchtig, an trockener, wie feuchter Luft ist es beständig, in Berührung mit Luft und flüssigem Wasser oxydirt es sich langsam, an der Luft geglüht geht es in Oxyd über, bei Weissgluth entzündet es sich und verbrennt mit bläulichweisser Flamme. Wismuth löst sich leicht in Salpetersäure, kaum in kochender Salzsäure, gar nicht in verdünnter Schwefelsäure; heisse, concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung von schwefliger Säure in schwefelsaures Wismuth.

Das *Wismuthoxyd* ($Bi_2 O_3$) ist hellgelb, wird beim Erhitzen vorübergehend dunkelgelb und schmilzt in der Rothgluth; beim Erkalten erstarrt es zu einer gelben krystallinischen Masse, es ist nicht flüchtig. Säuren, namentlich Salpetersäure und Salzsäure, lösen das Wismuthoxyd leicht auf. Durch Glühen mit Kohle, mit organischen Substanzen, sowie im Wasserstoffstrome wird das Wismuthoxyd leicht reducirt.

Das *Wismuthoxydul* ($Bi O$) wird durch Reduction des Wismuthoxydes in alkalischer Flüssigkeit, z. B. durch Zinnoxydul, erhalten, es ist ein schwarzes Pulver, das sich an der Luft zu Wismuthoxyd oxydirt, durch Säuren in metallisches Wismuth und Wismuthoxyd zerlegt wird. Wird Wismuthoxydul an der Luft erhitzt, so verbrennt es wie Zunder.

Wismuthsäureanhydrid oder *Wismuthpentoxyd* ($Bi_2 O_5$). Durch Erhitzen von Wismuthsäure ($Bi O_3 H$) auf 130° C. erhält man das Pentoxyd als braunes Pulver, durch Behandeln von Wismuthoxydhydrat, das in Kalilauge suspendirt ist, mit Chlor, als rothgelbes Pulver. Das Wismuthpentoxyd gibt beim Erhitzen Sauerstoff ab und geht in Wismuthoxyd über, Schwefelsäure verwandelt es unter Sauerstoffentwicklung in schwefelsaures Wismuth, Salzsäure unter Chlorentwicklung in Chlorwismuth, concentrirte Salpetersäure unter Sauerstoffentwicklung in salpetersaures Wismuth.

Die *Wismuthoxydsalze* sind meist farblos, nicht flüchtig und werden beim Glühen zersetzt, im Wasser sind manche von ihnen löslich, andere unlöslich, die Lösungen reagiren sauer und werden durch Zusatz von viel Wasser unter Abscheidung unlöslicher, basischer Salze zersetzt.

Schwefelwasserstoff, sowie Schwefelammonium fällt aus den Lösungen der Wismuthoxydsalze schwarzes Schwefelwismuth ($Bi_2 S_3$), welches weder in Schwefelammonium, noch in Aetzkali, noch in Cyankalium löslich ist. Heisse Salpetersäure zersetzt und löst das Schwefelwismuth. Wenn die Wismuthlösung viel freie Säure enthält, so wird diese erst nach dem Verdünnen oder Neutralisiren des Säureüberschusses durch Schwefelwassertoff gefällt.

Aetzkali, Aetznatron und Ammoniak erzeugen in den Lösungen der Wismuthoxydsalze einen weissen Niederschlag von Wismuthhydroxyd ($Bi H_3 O_3$), der im Ueberschusse der Fällungsmittel unlöslich ist.

Kohlensaure Alkalien fällen aus den Lösungen der Wismuthoxydsalze einen weissen Niederschlag von basisch kohlensaurem Wismuth, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels sich nicht löst.

Chromsaures Kalium fällt aus den Wismuthoxydsalzlösungen gelbes chromsaures Wismuth, dasselbe ist in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, in Kalilauge unlöslich und unterscheidet sich dadurch vom chromsauren Blei.

Jodkalium erzeugt in den Lösungen der Wismuthoxydsalze einen braunen Niederschlag von Jodwismuth, der im Ueberschusse von Jodkalium sich leicht löst.

Zinnchlorür reducirt bei Gegenwart von überschüssiger Kali- oder Natronlauge die Wismuthoxydsalze unter Abscheidung von schwarzem Wismuthoxydul. Diese Reaction ist sehr empfindlich.

Besonders charakteristisch für die Wismuthoxydsalze ist deren Verhalten gegen Wasser. Wird die Lösung eines Wismuthoxydsalzes mit viel Wasser verdünnt, so entsteht, wenn nicht zu viel freie Säure vorhanden ist, alsbald ein weisser Niederschlag von dem betreffenden basischen Wismuthsalze. Das Chlorwismuth ist für diese Reaction am empfindlichsten, weil das basische Chlorwismuth im Wasser beinahe ganz unlöslich ist. Wenn in der Lösung des salpetersauren Wismuths durch Wasserzusatz kein Niederschlag von basisch salpetersaurem Wismuth entsteht, weil zu viel freie Salpetersäure vorhanden ist, so tritt sofort Fällung von basischem Chlorwismuth ein, wenn man der Flüssigkeit einige Tropfen Kochsalzlösung zusetzt.

Die Wismuthsalze werden beim Erhitzen mit Soda in der innern Löthrohrflamme, sowie auf dem Kohlenstäbchen leicht reducirt, wobei sich metallisches Wismuth in Form kleiner, spröder Kugeln abscheidet; die Kohle beschlägt sich bei dieser Reaction mit einem geringen Beschlag von Wismuthoxyd, der heiss orangefarben, kalt gelb ist.

Arsen.

Das *metallische Arsen* ist im frischen, unoxydirten Zustande stahlgrau, metallisch glänzend, ziemlich hart und spröde. An der Luft verliert es bald seinen Metallglanz und wird matt in Folge eintretender Oxydation. Beim Erhitzen verdampft das Arsen, ohne vorher zu schmelzen, die Dämpfe haben einen sehr charakteristischen knoblauchartigen Geruch, durch den die geringsten Spuren von Arsen sicher und leicht erkannt werden können. Wird Arsen in einem Kölbchen (Fig. 1, Seite 3) erhitzt, so verdampft es und legt sich an den kälteren Stellen als ein zusammenhängendes, lebhaft glänzendes Sublimat an, das man Arsenspiegel nennt; sehr dünne Schichten dieses Spiegels sind braun, dickere schwarz.

Das metallische Arsen, also auch diese Arsenspiegel sind charakterisirt durch die leichte Löslichkeit in einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natron, ferner durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Wird nämlich Arsen in einem langsamen Strome von Schwefelwasserstoff erhitzt, so geht es in Schwefelarsen über, das gelb gefärbt und leicht flüchtig ist und von trockenem Chlorwasserstoffgase

bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert wird. Wird Arsen bei Luftzutritt erhitzt, so verbrennt es mit bläulicher Flamme und stösst einen dichten weissen Rauch aus, der Arsenigsäureanhydrid ist. In Berührung mit Luft und flüssigem Wasser oxydirt sich das Arsen langsam zu arseniger Säure. Verdünnte Salpetersäure oxydirt das Arsen zu arseniger Säure, concentrirte Salpetersäure zu Arsensäure, Salzsäure, sowie verdünnte Schwefelsäure lösen das Arsen nicht, concentrirte heisse Schwefelsäure oxydirt es unter Entwicklung von schwefliger Säure zu arseniger Säure.

Die Verbindungen des Arsens mit anderen Metallen, die sogenannten Arsenmetalle verhalten sich bei höherer Temperatur nicht alle gleich, manche von ihnen, die reich an Arsen sind, geben, wenn sie im Kölbchen erhitzt werden, Arsen ab, dieses verdampft und erscheint als Arsenspiegel; dabei entstehen arsenärmere Verbindungen, die selbst in den höchsten Temperaturen ihr Arsen nicht abgeben. Hieher gehören insbesondere die Arsenverbindungen des Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers. Die arsenreichen Verbindungen geben daher, wenn man sie auf der Kohle mit der Löthrohrflamme erhitzt, den charakteristischen Knoblauchgeruch.

Das *Arsentrioxyd*, *Arsenigsäureanhydrid,* gewöhnlich (obwohl nicht richtig) *arsenige Säure* genannt, hat die Zusammensetzung $As_2 O_3$. Diese Verbindung kommt im Handel entweder als weisses Pulver oder als eine farblose, glasartige Masse mit muschligem Bruche vor, welche, frisch bereitet durchsichtig, nach längerer Zeit weiss, undurchsichtig, porcellanartig wird, ohne dass sie ihre Zusammensetzung ändert. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, sowie durch Sublimation erhält man die arsenige Säure in schönen regulären Octaedern krystallisirt. Im Kölbchen erhitzt, verflüchtigt sich das Arsentrioxyd und erzeugt ein weisses Sublimat, mit der Oxydationsflamme erhitzt, verflüchtigt es sich gleichfalls unter Ausstossung eines dichten, weissen Rauches, der **nicht** nach Knoblauch riecht; der Knoblauchgeruch entsteht nur, wenn metallisches Arsen verdampft. Wird arsenige Säure im Beisein reducirender Substanzen erhitzt, so tritt der Knoblauchgeruch auf, indem Reduction zu metallischem Arsen erfolgt. Verdampft man also arsenige Säure auf einer Porcellanplatte, auf Glas oder Platinblech, so entsteht der Knoblauchgeruch nicht, er tritt dagegen auf, wenn man auf Eisenblech oder Kohle verdampft, weil diese reducirend wirken.

Die arsenige Säure ist im Wasser ziemlich schwer löslich, das Wasser benetzt sie, gleich einem fetten Körper, nur schwer; heisses Wasser löst sie leichter als kaltes, aus der gesättigten heissen Lösung scheiden sich beim Erkalten Octaeder aus; die Lösung röthet blaues Lackmuspapier nur schwach, beim Verdampfen geben, wenn die Flüssigkeit kocht, mit den Wasserdämpfen Spuren von arseniger Säure fort. Verdünnte Mineralsäuren lösen die arsenige Säure leichter auf, als Wasser, besonders reichlich löst verdünnte Salzsäure. Wird eine Lösung der arsenigen Säure in verdünnter Salzsäure verdampft, so geht anfangs nur eine Spur von Arsen als Chlorarsen ($As Cl_3$) über, wird aber die

Flüssigkeit concentrirter, so entweichen bedeutende Mengen von dreifach Chlorarsen, es kann daher eine Lösung der arsenigen Säure in Salzsäure bei höherer Temperatur nicht ohne Verlust verdampft werden. Wenn man arsenige Säure mit viel Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure mengt und dieses Gemenge erhitzt, so destillirt alles Arsen als dreifach Chlorarsen über. Salpetersäure, Königswasser, sowie ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und Salzsäure verwandeln arsenige Säure in Arsensäure und wenn man die arsenige Säure mit diesen Oxydationsmitteln erhitzt, so entweichen nur minimale Spuren von Arsen.

Lösungen von ätzenden Alkalien lösen arsenige Säure leicht auf, ebenso Lösungen von kohlensauren Alkalien in der Hitze, wobei sich die entsprechenden arsenigsauren Salze bilden. Von den Salzen der arsenigen Säure sind nur die mit den Metallen der Alkalien im Wasser löslich; die im Wasser unlöslichen werden von Salzsäure gelöst oder zersetzt.

Schwefelwasserstoff bringt in der wässerigen Auflösung der arsenigen Säure bei gewöhnlicher Temperatur eine intensiv gelbe Färbung hervor, die Flüssigkeit bleibt anfangs klar, nach längerer Zeit aber, oder sogleich beim Erhitzen scheidet sich ein gelber flockiger Niederschlag von dreifach Schwefelarsen (As_2S_3) ab. Wenn die Auflösung der arsenigen Säure mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert wird, so erfolgt beim Zusatze des Schwefelwasserstoffes die Ausscheidung des Schwefelarsens sogleich. Die wässerigen Lösungen der arsenigsauren Alkalien werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, säuert man dieselben jedoch mit Salzsäure an, so erfolgt sofort Ausscheidung von Schwefelarsen und selbst ein grosser Ueberschuss von Salzsäure hindert diese Ausscheidung nicht. Der Niederschlag von Schwefelarsen ist in Schwefelammonium, den Sulfiden der Alkalimetalle in Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, in den Lösungen der einfach und doppeltkohlensauren Verbindungen der Alkalimetalle, sowie des Ammoniaks löslich und unterscheidet sich dadurch von dem gleichgefärbten Schwefelcadmium; aus den Lösungen wird beim Ansäuern mit Salzsäure Schwefelarsen wieder unlöslich abgeschieden. Heisse concentrirte Salzsäure lässt das Schwefelarsen fast ganz unverändert, Salpetersäure dagegen oxydirt und löst es.

Wird Schwefelarsen für sich allein im Kölbchen erhitzt, so schmilzt es zuerst und verdampft dann, ein gelbes Sublimat liefernd, wird Schwefelarsen mit wasserfreier Soda und trockenem Cyankalium innig gemengt und die gut getrocknete Mischung im Kölbchen erhitzt, so erhält man einen Arsenspiegel. Diese Reaction ist für Schwefelarsen charakteristisch und sehr empfindlich.

Schwefelammonium gibt in den neutralen Auflösungen der arsenigen Säure sowie der arsenigsauren Salze keinen Niederschlag, säuert man aber die Flüssigkeit mit Salzsäure an, so erfolgt alsbald Abscheidung von gelbem Schwefelarsen. Dem Schwefelammonium gleich verhalten sich Schwefelkalium und Schwefelnatrium.

Kalkwasser erzeugt, wenn es im Ueberschusse einer Lösung von arseniger Säure zugesetzt wird, einen weissen Niederschlag von

arsenigsaurem Kalk, der im Ueberschusse von arseniger Säure löslich ist und auch von Kochsalz- und Salpeterlösung etwas gelöst wird.

Frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Eisenoxydhydrat, in Wasser suspendirt, nimmt, wenn es im Ueberschusse einer wässerigen Lösung von arseniger Säure zugesetzt wird, alle arsenige Säure auf, dieselbe in unlösliches arsenigsaures Eisenoxyd verwandelnd; filtrirt man, so enthält das Filtrat kein Arsen.

Salpetersaures Silber erzeugt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure keinen Niederschlag, es tritt höchstens eine schwache gelbliche Trübung ein, sobald man aber ein Tröpfchen Ammoniak zusetzt, entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber ($Ag_3 As O_3$), welcher sowohl in Salpetersäure, als in Ammoniak, als in salpetersaurem Ammoniak sich löst, weshalb man beim Zusatz des Ammoniaks vorsichtig sein und jedenfalls einen Ueberschuss desselben vermeiden muss. In den Lösungen arsenigsaurer Alkalien bringt salpetersaures Silber selbstverständlich sogleich den gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber hervor. Wenn man das arsenigsaure Silber in Ueberschuss von Ammoniak löst, oder mit Kalilauge versetzt und kocht, so wird metallisches Silber abgeschieden und die arsenige Säure wird zu Arsensäure oxydirt.

Schwefelsaures Kupfer bringt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure eine schwache Trübung hervor, neutralisirt man aber vorsichtig mit Ammoniak oder Kalilauge, so entsteht ein zeisiggrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer (Scheele's Grün)[1], welcher im Ueberschusse von Ammoniak, sowie von Kalilauge zu einer blauen Flüssigkeit gelöst wird; die Lösung in Kalilauge scheidet beim Kochen Kupferoxydul ab und die arsenige Säure wird zu Arsensäure oxydirt. Diese letztere Reaction ist bisweilen für die Unterscheidung der arsenigen Säure von der Arsensäure wichtig, aber sie kann nicht als eine charakteristische Reaction des Arsens überhaupt angesehen werden, weil es viele Substanzen gibt, die alkalische Kupferoxydlösung reduciren und aus derselben Kupferoxydul abscheiden.

Wenn man einen Streifen von blankpolirtem Kupferblech mit einer durch Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung von arseniger Säure erhitzt, so überzieht sich derselbe mit einer eisengrauen Schichte von Arsenkupfer, auch dann, wenn die Arsenlösung sehr verdünnt ist. Wird das mit diesem Ueberzuge versehene Kupferblech mit Wasser abgespült und hierauf mit wässerigem Ammoniak erwärmt, so trennt sich das Arsenkupfer in Form feiner Flitterchen ab. Diese von Reinsch herrührende Reaction ist an sich nicht beweisend für Arsen, da auch Antimon und andere Metalle unter gleichen Umständen auf Kupfer graue Ueberzüge bilden. Es muss daher in dem Ueberzug erst noch das Arsen durch charakteristische Reactionen nachgewiesen werden. Beim Erhitzen im Luftstrome gibt das Arsenkupfer etwas arsenige Säure, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome erhält man etwas Arsen, und arsenärmere Verbindungen des Kupfers bleiben zurück.

---

[1]) In den Lösungen der arsenigsauren Alkalien entsteht durch schwefelsaures Kupfer sofort der Niederschlag von Scheele's Grün.

Wird trockene arsenige Säure mit einem Ueberschusse von trockenem essigsauren Kalium gemengt und dieses Gemenge in einem Kölbchen erhitzt, so wird ein Theil der arsenigen Säure zu Arsen reducirt, zugleich aber tritt der intensive ekelhafte Kakodylgeruch auf, der sehr charakteristisch ist.

Durch die Wirkung des nascirenden Wasserstoffes wird die arsenige Säure reducirt und in Arsenwasserstoff ($As H_3$) umgewandelt, der sich besonders dadurch auszeichnet, dass er mit bläulicher Flamme brennt und in der Glühhitze in Wasserstoff und Arsen zerlegt wird. Diese Reaction, welche ungemein empfindlich ist und deshalb den Nachweis der minimalsten Mengen von Arsen gestattet, wenn dasselbe in Form einer Sauerstoffverbindung oder einer Haloidverbindung vorhanden ist, wurde zuerst von Marsh zur Auffindung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen angewendet, man nennt deshalb auch das auf dieser Reaction beruhende Verfahren das Marsh'sche Verfahren und den dazu dienenden Apparat den Marsh'schen Apparat. Dieses Verfahren soll später ausführlich beschrieben werden, hier sei nur erwähnt, dass dasselbe seit den ersten Angaben von Marsh bis zum heutigen Tage wiederholt in seinen Details modificirt worden ist und dass man dasselbe jetzt gewöhnlich in folgender Weise anwendet: In eine Mischung von Zink und verdünnter Schwefelsäure trägt man die Lösung der Arsen-, Sauerstoff- oder Haloidverbindung ein und leitet das sich entwickelnde Gas durch eine schmelzbare Glasröhre, die man an mehreren Stellen glüht. Es scheidet sich dann neben den Glühstellen ein zusammenhängender Arsenbelag, ein sogenannter Arsenspiegel in der Röhre ab, der alle bereits beschriebenen Eigenschaften des metallischen Arsens zeigt und durch dieselben leicht von einem Antimonspiegel unterschieden werden kann.

Die Dämpfe der arsenigen Säure werden durch glühende Kohle zu metallischem Arsen reducirt. Man benützt diese Reaction in der Weise, dass man in einem spitz ausgezogenen Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase (siehe Fig. 14 auf Seite 165) die auf arsenige Säure zu prüfende Substanz mit feinen Holzkohlensplittern bedeckt, die letzteren zum Glühen erhitzt, dann auch die arsenige Säure erhitzt; es streicht der Dampf derselben über die glühende Kohle und man beobachtet alsbald die Bildung eines Metallspiegels, der die charakteristischen Eigenschaften des Arsenspiegels zeigt.

Arsenige Säure, sowie deren Salze mit den Alkalien, den alkalischen Erden, mit Mangan und Zink liefern, wenn sie mit Cyankalium zusammengeschmolzen werden, metallisches Arsen, das Cyankalium reducirt nämlich die arsenige Säure und geht in cyansaures Kalium über. Diese Reaction führt man, um das Arsen als Metallspiegel zu erhalten, in folgender Weise aus: die zu untersuchende Substanz wird mit gepulvertem Cyankalium gemengt, das Gemenge in einem Schälchen über einer kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, um alle Feuchtigkeit zu entfernen und die staubtrockene Mischung wird in ein kleines Glaskölbchen (siehe Fig. 1, Seite 3) gebracht, dessen Hals man mit Filtrirpapier sorgfältig von anhaftenden Stäubchen reinigt, worauf man

die Kugel des Kölbchens erhitzt. Sobald das Cyankalium schmilzt, tritt die Reduction ein, das Arsen verdampft und lagert sich im kalten Halse des Kölbchens als Metallspiegel ab. Damit diese Reaction gut gelinge, hat man darauf zu achten, dass die Kugel des Kölbchens nur zur Hälfte mit der Substanz gefüllt sei, ferner dass die Mischung vollkommen ausgetrocknet und der Hals des Kölbchens ganz rein sei. Ist die Kugel des Kölbchens mehr als zur Hälfte gefüllt, so kann der Versuch leicht durch Ueberschäumen der geschmolzenen Masse misslingen; Wassertröpfchen, die sich im Halse des Kölbchens condensiren, sowie Stäubchen der in das Kölbchen eingefüllten Mischung verhindern die Bildung eines zusammenhängenden Metallbelages, des charakteristischen Arsenspiegels.

Auch aus dem Schwefelarsen kann man durch Schmelzen mit Cyankalium einen Arsenspiegel erhalten, doch scheidet sich nicht die ganze Menge des Arsens als solches ab, indem ein Theil desselben als Schwefelarsen-Schwefelkalium zurückbleibt, das der Einwirkung des Cyankaliums widersteht; indessen ist die Reaction deshalb doch sehr empfindlich und man erhält selbst aus sehr kleinen Mengen von Schwefelarsen durch Schmelzen mit Cyankalium noch einen deutlichen Arsenspiegel.

Statt des Cyankaliums wird häufig zur Reduction der Arsenverbindungen eine Mischung von gleichen Theilen Cyankalium und wasserfreiem kohlensauren Natron angewendet; diese Mischung hat den Vortheil, dass sie sich leicht trocknen lässt, dagegen den nicht zu unterschätzenden Nachtheil, dass sie bei der Reductionswirkung in der Hitze viel stärker schäumt, als das Cyankalium allein.

Es muss hier noch ganz besonders auf das Verhalten der arsenigen Säure gegen Kohle oder Cyankalium aufmerksam gemacht werden, wenn gleichzeitig grössere Mengen leicht reducirbarer Metalloxyde anwesend sind. Wenn nämlich Kohle oder Cyankalium in der Hitze auf arsenige Säure bei Gegenwart von den Oxyden des Kupfers, Bleies, Silbers, Eisens, Kobalts, Nickels einwirken, so findet Reduction der arsenigen Säure, aber auch der Metalloxyde statt und es bilden sich Arsenmetalle, die, wenn sie reich an Arsen sind, einen Theil desselben abgeben, also einen Arsenspiegel liefern, wenn sie aber arm an Arsen sind, nichts von demselben abgehen und deshalb keinen Arsenspiegel liefern. Wenn man z. B. Scheel'sches Grün (d. i. arsenigsaures Kupfer) mit Cyankalium schmilzt, so erhält man nur einen sehr schwachen Arsenspiegel, weil das bei der Reduction entstehende Arsenkupfer nur spurenweise Arsen abgibt; wird dem Scheel'schen Grün Kupferoxyd beigemischt, so liefert es bei der Reduction mit Cyankalium gar keinen Arsenspiegel, indem die entstehende Legirung an Arsen sehr arm ist und nichts davon abgibt. Bemerkenswerth ist, dass aus den Verbindungen der arsenigen Säure mit den Oxyden des Antimons und Wismuths bei der Reduction mit Cyankalium der gesammte Arsengehalt als Arsenspiegel gewonnen wird, wiewohl Antimonoxyd und Wismuthoxyd ganz leicht durch Cyankalium reducirt werden.

Wird arsenige Säure, mit Soda gemengt, auf der Kohle in dem reducirenden Theile der Löthrohrflamme erhitzt, so tritt alsbald der

charakteristische knoblauchartige Geruch des Arsendampfes auf, indem die arsenige Säure reducirt wird und das Arsen verdampft. Auch hier wirkt die Anwesenheit grösserer Mengen von leicht reducirbaren Metalloxyden störend, indem sich arsenarme Legirungen bilden, welche kein Arsen abgeben.

Die *Arsensäure* (AsO_4H_3), auch *Orthoarsensäure* genannt, kommt im Handel als eine dicke, farblose, sehr saure Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 2 vor, welche bei grosser Kälte durchsichtige Krystalle absetzt, denen die Zusammensetzung $2 AsO_4H_3 + H_2O$ zukommt; bei 100° C. schmelzen diese Krystalle, verlieren ihr Krystallwasser und es bleibt Arsensäure (AsO_4H_3) als weisses krystallinisches Pulver zurück. Erhitzt man diese Säure auf 180°, so geht Wasser weg und es entsteht *Pyroarsensäure* ($As_2O_7H_4$), welche, wenn die Hitze bis auf 200° C. gesteigert wird, neuerdings Wasser verliert und in *Metarsensäure* (AsO_3H) übergeht, die endlich, wenn die Hitze bis zur dunklen Rothgluth steigt, unter Wasserabgabe *Arsensäureanhydrid* oder *Arsenpentoxyd* (As_2O_5) liefert, welches eine weisse poröse Masse repräsentirt. In heller Rothgluth schmilzt das Arsenpentoxyd und zerfällt in Sauerstoff und Arsenigsäureanhydrid.

Das Arsenpentoxyd, die Pyroarsensäure, Metarsensäure und die Orthoarsensäure sind sämmtlich im Wasser löslich, bei der Lösung gehen die ersteren Verbindungen unter Wasseraufnahme in Orthoarsensäure über; das Arsenpentoxyd löst sich weit langsamer auf, als die Arsensäuren, welche vom Wasser rasch gelöst werden.

Von den *Salzen der Arsensäure* sind nur die der Alkalien im Wasser löslich, alle anderen sind im Wasser unlöslich und können nur durch die Anwendung von Säuren in Lösung gebracht werden. Die meisten neutralen und basischen Salze der Arsensäure zerlegen sich bei Glühhitze nicht, die sauren Salze gehen in der Glühhitze in neutrale über, indem Sauerstoff und Arsenigsäureanhydrid entweichen.

Die Arsensäure liefert bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff nicht ein ihr entsprechendes Chlorid, ein Pentachlorid des Arsens existirt nämlich nicht. Wenn man eine wässerige Lösung der Arsensäure oder eines arsensauren Salzes mit Salzsäure versetzt und kocht, so entweicht anfangs weder arsenige Säure, noch Arsentrichlorid, später aber, wenn die Flüssigkeit recht concentrirt geworden ist und viel Salzsäure enthält, findet in sehr geringem Maassstabe Zersetzung statt und es destillirt eine Spur dreifach Chlorarsen nebst freiem Chlor über, welche beide sich, wenn man die entweichenden Dämpfe condensirt, im Destillate nachweisen lassen. Selbst wenn man eine Lösung der Arsensäure mit Salzsäure und ebensoviel concentrirter Schwefelsäure versetzt und dann erhitzt, gehen doch nur Spuren von Chlorarsen in's Destillat über.

Schwefelwasserstoff wirkt bei verschiedener Anwendung auch verschieden auf die Lösungen der Arsensäure und der arsensauren Salze ein. Neutrale und alkalische Lösungen der arsensauren Salze werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Lösungen freier Arsensäure, sowie angesäuerte Lösungen arsensaurer Salze verhalten sich

gegen Schwefelwasserstoff folgendermaassen: Versetzt man die angesäuerte Lösung der Arsensäure oder eines arsensauren Salzes mit Schwefelwasserstoffwasser oder leitet man in diese Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffgas ein, so bleibt die Flüssigkeit geraume Zeit (bis zu einer halben Stunde) farblos und klar und nur ganz allmälig stellt sich eine weisse Trübung ein, der später, wenn genug Schwefelwasserstoff vorhanden ist, die Ausscheidung eines gelben flockigen Niederschlages folgt. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Arsensäure bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt nämlich zuerst unter Abscheidung von Schwefel eine Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure im Sinne folgender Gleichung:

$$AsO_4H_3 + H_2S = AsO_3H_3 + S.$$

Ist diese Reduction erfolgt, dann zersetzt der Schwefelwasserstoff die arsenige Säure weiter in dreifach Schwefelarsen und Wasser:

$$2\,AsO_3H_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,H_2O.$$

Wird also eine angesäuerte Lösung von Arsensäure so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, bis also die Zersetzung nach den beiden soeben angeführten Gleichungen vollzogen ist, so repräsentirt der Niederschlag ein Gemenge von Schwefel und dreifach Schwefelarsen, aus welchem man mittelst Schwefelkohlenstoff den Schwefel extrahiren kann.

Die Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure und die darauffolgende Fällung durch Schwefelwasserstoff erfolgt in der Wärme bei ungefähr 60° C. viel rascher, als bei gewöhnlicher Temperatur.

Aus diesem Verhalten der Arsensäure ergibt sich, dass man bei der Abscheidung des Arsens durch Schwefelwasserstoff, wenn dasselbe als Arsensäure vorhanden ist, den Schwefelwasserstoff lange Zeit und in der Wärme einwirken lassen muss.

Wenn man einen energischen, raschen Strom von Schwefelwasserstoff durch die erwärmte, angesäuerte Lösung der Arsensäure leitet und dadurch sorgt, dass die Flüssigkeit stets einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff enthält und dass der Gasstrom bis zum Erkalten der Flüssigkeit andauert, so wird die Arsensäure, wie Bunsen in den letzten Jahren gezeigt hat, nicht erst reducirt, sondern direct in *Arsenpentasulfid* (As_2S_5) umgewandelt gemäss der folgenden Gleichung:

$$2\,AsO_4H_3 + 5\,H_2S = As_2S_5 + 8\,H_2O.$$

Aus dem unter diesen Umständen gebildeten Niederschlag vermag daher Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel zu extrahiren oder höchstens nur jene Spuren desselben, welche sich beim Einleiten des Schwefelwasserstoffes aus diesem unter dem zersetzenden Einflusse der atmosphärischen Luft abscheiden. Das Arsenpentasulfid ist ein hellgelber Niederschlag (viel heller gefärbt, als das dreifach Schwefelarsen), der sich in Schwefelammonium, sowie in den Lösungen von Schwefelkalium, Schwefelnatrium, ferner in den Lösungen der ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht auflöst.

Die Arsensäure wird durch die Einwirkung von schwefliger Säure zu arseniger Säure reducirt und letztere dann sofort durch Schwefelwasserstoff als dreifach Schwefelarsen gefällt:

$$AsO_4H_3 + SO_3H_2 = AsO_3H_3 + SO_4H_2.$$

Man bedient sich dieser Reaction zuweilen, wenn man rasch die Arsensäure durch Schwefelwasserstoff fällen will. Die Arsensäurelösung wird zu diesem Behufe mit einem grossen Ueberschusse wässeriger schwefliger Säure etwa 1 Stunde auf circa 60° C. erwärmt, dann so lange gekocht, bis alle überschüssige schweflige Säure entwichen ist. Es muss übrigens bemerkt werden, dass eine vollständige Reduction der Arsensäure durch schweflige Säure nur äusserst schwierig und durch lange dauernde Einwirkung zu erreichen ist.

Schwefelammonium bewirkt in neutralen und alkalischen Lösungen der Arsensäure keine Fällung, es wandelt diese vielmehr in Arsenpentasulfid um, welches in dem gleichzeitigen Alkalisulfide gelöst bleibt. Wird aber die mit Schwefelammonium behandelte Arsensäurelösung angesäuert, so scheidet sich alsbald der hellgelbe Niederschlag von Arsenpentasulfid aus.

Salpetersaures Silber erzeugt in den Lösungen der freien Arsensäure, sowie der arsensauren Alkalien einen rothbraunen Niederschlag von *arsensaurem Silber* ($Ag_3 As O_4$), der in freier Salpetersäure sowie in Ammoniak leicht löslich ist und auch von einer wässerigen Lösung des salpetersauren Ammoniaks in geringem Maasse gelöst wird. Durch Kochen einer ammoniakalischen Lösung des arsensauren Silbers findet keine Reduction, daher auch keine Ausscheidung von metallischem Silber statt.

Schwefelsaures Kupfer fällt aus den neutralen Lösungen arsensaurer Salze einen blass-blaugrünen Niederschlag von *arsensaurem Kupfer,* der in Mineralsäuren löslich ist. Beim Kochen dieses Niederschlages mit Kalilauge findet keine Abscheidung von Kupferoxydul statt.

Jodkalium wird durch concentrirte Lösungen von Arsensäure unter Ausscheidung von freiem Jod zersetzt; in verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung von Jod erst nach längerer Zeit, rascher beim Kochen und beim Zusatz von Salzsäure. Durch neutrale Lösungen von arsensauren Salzen wird Jodkalium nicht zersetzt.

Metallisches Kupfer verhält sich gegen die Lösung der Arsensäure in Salzsäure ebenso, wie gegen die Lösung der arsenigen Säure; wenn wenig Arsensäure vorhanden ist, so entsteht der graue Ueberzug von Arsenkupfer nur dann, wenn ein grosser Ueberschuss von concentrirter Salzsäure zugegen ist.

Im Marsh'schen Apparate liefert die Arsensäure ebenso, wie arsenige Säure, die charakteristischen Arsenspiegel.

Das Verhalten der Arsensäure vor dem Löthrohre, sowie gegen Kohle und Cyankalium im Kölbchen entspricht ganz dem der arsenigen Säure.

Die Lösungen der Arsensäure, sowie der arsensauren Alkalien werden bei Gegenwart von freiem Ammoniak durch Magnesiamixtur [1]) gefällt, der entstehende Niederschlag ist *arsensaure Ammoniak-Magnesia* und hat die Zusammensetzung $As O_4 Mg N H_4 + 6 H_2 O$.

---

[1]) Ueber die Bereitung der Magnesiamixtur siehe Seite 172 Note 2.

Wenn der Arsensäurelösung die Hälfte ihres Volumens wässerige Ammoniakflüssigkeit (von gebräuchlicher Concentration) und eine genügende Menge Magnesiamixtur zugesetzt werden, so ist nach 12 Stunden das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia quantitativ gefällt. Man bedient sich deshalb auch dieser Fällung zur quantitativen Bestimmung des Arsens; der Niederschlag wird zu diesem Zwecke, nachdem die Flüssigkeit mindestens 12 Stunden gestanden, auf ein getrocknetes und gewogenes Glaswollfilter (siehe Fig. 18, Seite 183) gebracht, mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 Vol. Ammoniakflüssigkeit, 2 Vol. Wasser) ausgewaschen, dann bei 110° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet und gewogen; durch diese Trocknung hat der Niederschlag alles Krystallwasser verloren und die Zusammensetzung AsO_4MgNH_4 angenommen, es enthalten somit 181 Gewichtstheile desselben 75 Gewichtstheile Arsen.

Schwefelarsen-Verbindungen. Es sind drei Verbindungen des Arsens mit dem Schwefel bekannt, nämlich das Arsendisulfid, Arsentrisulfid und Arsenpentasulfid.

Das *Arsendisulfid* (As_2S_2) auch *Realgar* genannt, kommt in der Natur in durchscheinenden, rubinrothen Krystallen vor; künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel im richtigen Verhältnisse. Im Handel kommt unter den Namen Realgar, rothes Arsenikglas, rother Arsenik, Arsenikrubin, Rubinschwefel, Sandarach ein in den Arsenikhütten künstlich dargestelltes, leicht schmelzbares, amorphes, glasiges Product von dunkelbräunlichrother Farbe vor, das nur an den Kanten durchscheinend ist; dieses künstliche Präparat enthält in der Regel ganz beträchtliche Mengen von freier arseniger Säure und ist ein Gemenge mehrerer Sulfide, es besitzt keine constante Zusammensetzung. Der Realgar ist leicht schmelzbar, er erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch, im Kohlensäurestrome kann er unzersetzt überdestillirt werden.

Das *Arsentrisulfid* (As_2S_3) auch *Auripigment, Operment, Rauschgelb* genannt, kommt in der Natur krystallisirt, meist in goldgelben, metallisch glänzenden Blättchen vor und kann auch künstlich durch Zusammenschmelzen der geeigneten Mengen von Schwefel und Arsen erhalten werden. Durch Fällen einer angesäuerten Lösung von arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff entsteht amorphes dreifach Schwefelarsen als citronengelbes Pulver. Das käufliche, auf den Arsenikhütten dargestellte Auripigment enthält gewöhnlich grössere Mengen von arseniger Säure. Das Auripigment schmilzt in der Hitze zu einer rubinrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem halbdurchsichtigen rothen Glase erstarrt; bei gesteigerter Hitze verdampft das Arsentrisulfid unzersetzt und condensirt sich an kalten Stellen als gelbes Sublimat.

Das *Arsenpentasulfid* (As_2S_5) ist ein amorphes, hellgelbes Pulver, wenn es durch Fällung aus wässerigen Lösungen erhalten wurde, dagegen eine gelbe, glasartige Substanz, wenn man es durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel darstellte. Es ist leicht schmelzbar und bei Abschluss der Luft ohne Zersetzung sublimirbar.

Alle drei Arsensulfide besitzen folgende gemeinsamen Eigenschaften: Sie sind in angesäuertem Wasser unlöslich, dagegen in alkalischen Laugen, in Ammoniak, in den Lösungen von Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelammonium leicht löslich und aus diesen Lösungen durch Zusatz von Säure bis zur sauren Reaction wieder fällbar. Bei Zutritt der Luft im Oxydationsfeuer erhitzt, werden die Sulfide des Arsens zu schwefliger Säure und arseniger Säure oxydirt, welche sich beide verflüchtigen.

Durch Schmelzen mit Cyankalium oder mit einer Mischung von Cyankalium und Soda im Kölbchen werden die Sulfide des Arsens reducirt, es wird dabei das Arsen als Metallspiegel erhalten.

Von den drei angeführten Sulfiden des Arsens finden nur der Realgar und das Auripigment eine ausgedehnte Verwendung im praktischen Leben. Den Realgar benützt man zuweilen als Malerfarbe, häufiger zur Bereitung des indianischen Weissfeuers in der Feuerwerkerei. Das Auripigment dient gleichfalls als Malerfarbe; mit Kalk gemengt gibt es eine ätzende Mischung, welche die Orientalen *Rhusma* nennen und zum Entfernen der Barthaare verwenden.

Wie schon hervorgehoben wurde, enthalten die käuflichen Arsensulfide gewöhnlich arsenige Säure beigemengt; es ist klar, dass dadurch diese Präparate wesentlich giftiger sind, weil ja die arsenige Säure relativ leicht löslich ist, während doch die Arsensulfide auch in den Körpersäften ungleich schwieriger sich auflösen.

Antimon.

Das metallische *Antimon* ist zinnweiss, mit einem Stich in's Bläuliche, es hat lebhaften Metallglanz und blätterige Structur, ist spröde und lässt sich daher leicht pulvern, es ist leicht schmelzbar aber sehr schwer, nämlich erst in der Weissglühhitze flüchtig (bei Ausschluss der Luft). An der Luft mit der Löthrohrflamme erhitzt, verbrennt es zu Antimonoxyd, welches sich verflüchtigt und einen dichten, weissen Rauch verbreitet; wenn dieser Oxydationsversuch mit dem Löthrohr auf der Kohle ausgeführt wird und die Kohle einige Zeit nach dem Erhitzen ruhig liegen bleibt, so umgibt sich die geschmolzene Antimonkugel mit kleinen glänzenden Krystallen von Antimonoxyd. Salzsäure greift das Antimon selbst in der Kochhitze nicht an, Salpetersäure oxydirt es leicht, u. zw. wenn sie verdünnt ist, zu Antimonoxyd, wenn sie concentrirt ist, zu Antimonsäureanhydrid. Königswasser löst das Antimon leicht zu Antimonchlorür oder Antimonchlorid, je nach der Concentration des Königswassers und der Dauer seiner Einwirkung

Die folgenden Eigenschaften des metallischen Antimons dienen zur Unterscheidung vom Arsen, besonders wenn es in Form eines Metallspiegels vorliegt. Das Antimon verbreitet beim Erhitzen an der Luft keinen Geruch (Arsen gibt, wie schon erwähnt, den Knoblauchgeruch); das metallische Antimon wird von einer Lösung des unterchlorigsauren Natrons nicht aufgelöst (Arsen löst sich darin leicht); wird Antimon in einem langsamen Strome von Schwefelwasserstoff

erhitzt, so geht es in Schwefelantimon über, welches in dünnen Schichten rothgelb, in dickeren Schichten dunkel schwarzgrau erscheint und sich, wenn man Chlorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur darüber leitet, sofort verflüchtigt, indem Chlorantimon und Schwefelwasserstoff entstehen. (Arsen wird beim Erhitzen im Schwefelwasserstoff in Schwefelarsen verwandelt, das gelb ist und durch Chlorwasserstoffgas nicht verändert wird.)

Mit dem Sauerstoff bildet das Antimon drei verschiedene Oxyde, nämlich das Antimontrioxyd (Sb_2O_3), das Antimonpentoxyd (Sb_2O_5) und eine Verbindung dieser beiden, das antimonsaure Antimonoxyd (Sb_2O_4) oder Antimontetroxyd.

Das *Antimontrioxyd*, auch *Antimonoxyd* schlechtweg genannt, ist je nach seiner Darstellung ein weisses Pulver oder eine nadelförmig krystallisirte, glänzende, weisse Substanz, die in der Glühhitze schmilzt und dann, wenn die Luft abgehalten wird, leicht und vollständig verdampft; das geschmolzene Antimonoxyd erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Wird Antimonoxyd bei lebhaftem Luftzutritte erhitzt, so geht es in das weisse, unschmelzbare antimonsaure Antimonoxyd über. Salzsäure löst das Antimonoyyd zu einer klaren Flüssigkeit, es entsteht dabei Antimontrichlorid, ebenso löst eine Auflösung von Weinsäure das Antimonoxyd leicht auf, dagegen löst Salpetersäure nur Spuren davon und wirkt bei höherer Temperatur oxydirend ein, Antimonpentoxyd erzeugend.

Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien treibt das Antimonoxyd Kohlensäure aus, die erkaltete Schmelze ist aber nicht im Wasser löslich, das Antimonoxyd scheidet sich vielmehr bei der Einwirkung des Wassers unlöslich aus. Schmilzt man dagegen Antimonoxyd mit ätzenden Alkalien im Silbertiegel zusammen, so erhält man eine im Wasser vollkommen lösliche Schmelze.

Vor dem Löthrohr auf der Kohle im Reductionsfeuer erhitzt, wird das Antimonoxyd leicht zu metallischem Antimon reducirt, desgleichen wird beim Schmelzen mit Cyankalium aus dem Antimonoxyd leicht Antimon abgeschieden.

Das *Antimonpentoxyd*, auch häufig, wiewohl unrichtig, Antimonsäure genannt, ist als das Anhydrid der Antimonsäuren anzusehen. Es ist ein blassgelbes, schweres Pulver, röthet befeuchtetes Lackmuspapier, ist im Wasser spurenweise, in Salpetersäure nicht löslich, dagegen in heisser concentrirter Salzsäure löslich unter Bildung von Antimonpentachlorid. Ammoniak löst das Antimonpentoxyd nicht, Kalilauge löst es nur sehr schwierig auf.

In der Glühhitze verliert das Antimonpentoxyd Sauerstoff und geht in das weisse, unschmelzbare antimonsaure Antimonoxyd über; durch Glühen mit Kohle oder Cyankalium findet wie beim Antimontrioxyd Reduction zu metallischem Antimon statt.

Dem Antimonpentoxyd als Säureanhydrid entsprechen die beiden bekannten Antimonsäuren, nämlich die Verbindung $HSbO_3 + 2H_2O$, schlechtweg Antimonsäure genannt und die Metantimonsäure ($H_4Sb_2O_7 + 2H_2O$).

Die *Antimonsäure* ist ein zartes weisses Pulver, das im Wasser ein wenig löslich ist, beim Erwärmen leicht sein Wasser abgibt und leicht von Kalilauge, dagegen nicht von kaltem Ammoniak gelöst wird.

Die *Metantimonsäure* ist gleichfalls ein weisses Pulver, sie löst sich etwas leichter im Wasser, als Antimonsäure, wird auch von kaltem Ammoniak gelöst und verliert bei 100° C. ihr Wasser.

Selbstverständlich werden die beiden Antimonsäuren beim Glühen mit Kohle oder Cyankalium zu Antimon reducirt.

Mit dem Chlor bildet das Antimon zwei Chloride, das Antimontrichlorid und das Antimonpentachlorid; aus diesen gehen durch Zersetzung mittelst Wasser basische oder sogenannte Oxychloride hervor.

Das *Antimontrichlorid* ($SbCl_3$) auch *Spiessglanzbutter* oder *Butyrum antimonii* genannt, ist in reinem Zustande eine farblose, krystallinische Masse, die bei 72° C. schmilzt, bei 223° C. siedet und unzersetzt überdestillirt werden kann. An feuchter Luft zieht es Wasser an und zerfliesst zu einer klaren Flüssigkeit, beim Vermischen mit viel Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung eines weissen Pulvers, das *Algarothpulver* genannt wird. Dieses Algarothpulver repräsentirt im Allgemeinen basische oder Oxychloride des Antimons, ist aber nicht constant zusammengesetzt, sondern ändert seine Zusammensetzung mit der Menge des zum Trichlorid zugesetzten Wassers; bei mässiger Verdünnung mit Wasser erhält man ein Oxychlorid von der Zusammensetzung $SbOCl$, wird mehr Wasser angewendet, so entsteht die Verbindung $Sb_4O_5Cl_2$; sehr grosse Wassermengen erzeugen noch chlorärmere Verbindungen und durch andauerndes Kochen mit Wasser geht das Algarothpulver in Antimonoxyd über. In verdünnter Salzsäure, sowie in einer Auflösung von Weinsäure ist das Algarothpulver löslich, es findet deshalb eine Ausscheidung von Algarothpulver nicht statt, wenn man dem Chlorantimon vor dem Verdünnen mit Wasser, Salzsäure oder Weinsäure zusetzt, die Flüssigkeit bleibt dann ganz klar.

Die Lösung des Antimonchlorids verhält sich gegen Reagentien im Allgemeinen so, wie die der Antimonoxydsalze.

Das *Antimonpentachlorid* ($SbCl_5$) ist eine farblose, an der Luft rauchende, widerlich riechende Flüssigkeit, die erst mehrere Grade unter Null krystallinisch erstarrt, leicht flüchtig ist, bei der Destillation theilweise in Antimontrichlorid und Chlor zerfällt. Es löst sich in wenig Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, von viel Wasser wird es unter Abscheidung der Verbindung SbO_2Cl zersetzt, welche durch Behandeln mit heissem Wasser in Antimonsäure übergeht. In verdünnter Salzsäure, sowie in Weinsäurelösung ist das Antimonpentachlorid ohne Zersetzung zur klaren Flüssigkeit löslich. Die Lösung des Antimonpentachlorids verhält sich im Allgemeinen gegen Reagentien so, wie die Antimonsäure.

Die *Antimonoxydsalze* sind meist farblos, werden beim Glühen zersetzt, röthen, wenn sie im Wasser löslich sind, Lackmuspapier und

werden, mit Ausnahme des weinsauren Salzes, beim Verdünnen mit Wasser zerlegt unter Abscheidung unlöslicher basischer Salze, die in Salzsäure sowie in Weinsäurelösung löslich sind.

Schwefelwasserstoff erzeugt in den mit einer Mineralsäure mässig [1]) angesäuerten Lösungen der Antimonoxydsalze einen orangerothen, flockigen Niederschlag von amorphem *Antimonsulfür* (Sb_2S_3) oder dreifach Schwefelantimon, welcher in alkalischen Laugen, in den Lösungen von Schwefelkalium, Schwefelnatrium, sowie in Schwefelammonium leicht löslich ist, von Ammoniak aber nur in geringer Menge und von doppeltkohlensaurem Ammoniak fast gar nicht gelöst wird. Verdünnte Mineralsäuren lösen das Antimontrisulfid nicht auf, concentrirte Salzsäure löst es in der Siedehitze, indem Antimontrichlorid und Schwefelwasserstoff entstehen. Neutrale, verdünnte Lösungen von *Brechweinstein* [2]) werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, sondern nur orangeroth gefärbt und erst nach dem Ansäuern mit einer Mineralsäure scheidet sich das orangerothe Antimontrisulfid ab.

Schwefelammonium fällt aus den Lösungen der Antimonoxydsalze (auch aus Brechweinstein) dreifach Schwefelantimon, das sich im Ueberschuss des Schwefelammoniums, besonders wenn dasselbe gelb ist (also höhere Sulfide enthält), leicht löst; aus dieser Lösung scheidet sich dann beim Ansäuern mit einer Mineralsäure *Antimonpentasulfid* als ein orangefarbener Niederschlag aus.

Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak, kohlensaure Alkalien und kohlensaures Ammon erzeugen in den Lösungen der Antimonoxydsalze sofort einen weissen voluminösen Niederschlag von Antimonoxyd; dieses ist in Kali- oder Natronlauge leicht löslich, in Ammoniak fast unlöslich, von den Lösungen der kohlensauren Alkalien wird es nur in der Kochhitze aufgelöst, scheidet sich aber beim Erkalten zum grössten Theile wieder aus. Der Brechweinstein verhält sich gegen diese alkalischen Reagentien etwas anders, als die übrigen Antimonoxydsalze, u. zw. folgendermaassen: Aetzkali und Aetznatron fällen sogleich Antimonoxyd, Ammoniak, sowie die kohlensauren Alkalien fällen erst nach einiger Zeit.

Salpetersaures Silber bewirkt in einer mit überschüssiger Kalilauge versetzten Lösung eines Antimonoxydsalzes einen schwarzen Niederschlag von Silberoxydul, welcher in Ammoniak nicht löslich ist.

---

[1]) Enthält die Lösung eines Antimonoxydsalzes eine grosse Menge von einer Mineralsäure, so entsteht entweder durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag oder die Fällung ist zum mindesten unvollständig.

[2]) Die Lösung des Brechweinsteins unterscheidet sich auch von den Auflösungen anderer Antimonoxydsalze noch in folgender Weise: Salzsäure in geringer Menge erzeugt in der Brechweinsteinlösung einen weissen, im Ueberschuss der Salzsäure löslichen Niederschlag, Salpetersäure erzeugt auch einen weissen Niederschlag, der sich in überschüssiger Salpetersäure langsam aber vollständig löst, ebenso erzeugt verdünnte Schwefelsäure einen weissen, im Ueberschuss der Schwefelsäure langsam löslichen Niederschlag.

Diese Reaction ist sehr empfindlich und geeignet, das Antimonoxyd von der Antimonsäure zu unterscheiden.

Metallisches Zink fällt aus den Lösungen der Antimonoxydsalze metallisches Antimon als schwarzes, in concentrirter heisser Salzsäure unlösliches Pulver; diese Reaction stellt man zweckmässig nach Fresenius so an: die mit Salzsäure angesäuerte Antimonlösung wird in ein Platinschälchen gegossen und darauf ein Zinkstäbchen in die Lösung gestellt; alsbald überzieht sich das Innere des Schälchens, soweit es von der Flüssigkeit bedeckt war, mit einer braunschwarzen Schichte von metallischem Antimon, die fest haftet und durch concentrirte heisse Salzsäure nicht, durch Salpetersäure aber leicht entfernt wird.

Im Marsh'schen Apparate mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt liefern die Antimonoxydsalze Antimonwasserstoffgas, welches beim Glühen unter Abscheidung von metallischem Antimon in der Form des Antimonspiegels zersetzt wird. Der Antimonspiegel besitzt die Seite 220 angeführten Eigenschaften des metallischen Antimons und ist vom Arsenspiegel leicht zu unterscheiden.

Durch Schmelzen mit Cyankalium, sowie durch Glühen mit Soda auf der Kohle in der Reductionsflamme des Löthrohrs werden die Antimonsoxydverbindungen zu metallischem Antimon reducirt, das beim Erhitzen an der Luft keinen Geruch verbreitet.

Die *antimonsauren Salze* sind meist unlöslich im Wasser, nur die Salze der Alkalien sind (bis auf das metantimonsaure Natron) im Wasser löslich.

Schwefelwasserstoff bringt in den sauren Lösungen der Antimonsäure, in den angesäuerten Lösungen der antimonsauren Salze, sowie in der sauren Lösung des Antimonpentachlorids einen orangerothen Niederschlag von *Antimonpentasulfid* ($Sb_2 S_5$) hervor, welcher heller gefärbt ist, als das Antimontrisulfid, von alkalischen Laugen, Schwefelkalium und Schwefelammonium sowie von kohlensauren Alkalien vollständig gelöst wird. Aus der heiss bereiteten Lösung des Niederschlages in Natronlauge oder kohlensaurem Natron scheidet sich beim Erkalten das schwer lösliche antimonsaure Natron ab. Aus den Lösungen des Antimonpentasulfids fällen Säuren dasselbe unverändert aus.

Schwefelammonium fällt, wie Schwefelwasserstoff aus den sauren Antimonsäurelösungen Antimonpentasulfid, Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag auf.

Salzsäure fällt aus den Lösungen der antimonsauren Salze einen weissen Niederschlag von Antimonsäure, der sich in überschüssiger Salzsäure vollständig auflöst, ähnlich verhalten sich Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure, doch löst sich die Antimonsäure in der Salpetersäure erst beim Erwärmen und in der verdünnten Schwefelsäure selbst beim Erwärmen erst nach geraumer Zeit.

Salpetersaures Silber fällt aus den Lösungen der antimonsauren Salze einen weissen Niederschlag von antimonsaurem Silber; setzt man Aetzkali zu und ist genug salpetersaures Silber vorhanden, so scheidet sich zugleich ein graubrauner Niederschlag von Silberoxyd aus, der

in Ammoniak löslich ist (Unterschied von Antimonoxyd, das unter diesen Umständen schwarzes in Ammoniak unlösliches Silberoxydul erzeugt).

Gegen metallisches Zink, gegen Zink und Schwefelsäure im Marsh'schen Apparate, gegen Cyankalium, sowie vor dem Löthrohre verhalten sich die antimonsauren Verbindungen so, wie jene des Antimonoxydes.

Mit dem Schwefel geht das Antimon zwei Verbindungen ein, nämlich das Antimontrisulfid und das Antimonpentasulfid. in naher Beziehung zu diesen beiden Sulfiden steht das Antimonoxysulfid.

Das *Antimontrisulfid* ($Sb_2 S_3$) kommt im krystallisirten Zustande als *Grauspiessglanzerz*, auch *Antimonium crudum*, in der Natur vor; es ist eine graue, metallisch glänzende, weiche, abfärbende, leicht schmelzbare Substanz, zumeist mit den Sulfiden anderer Metalle, insbesondere des Arsens, Bleies, Kupfers und Eisens verunreinigt.

Im amorphen Zustande kennen wir das dreifach Schwefelantimon als jenen orangerothen Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in den sauren Lösungen der Antimonoxydsalze hervorbringt.

Das dreifach Schwefelantimon wird beim dauernden Erhitzen an der Luft zu schwefliger Säure und Antimontetroxyd oxydirt, durch Schmelzen mit Salpeter in schwefelsaures und antimonsaures Alkali umgewandelt, durch Glühen im Wasserstoffgase unter Entweichen von Schwefelwasserstoff vollständig zu Antimon reducirt, beim Schmelzen mit Cyankalium gleichfalls zu Antimon reducirt, jedoch nur zum Theile, indem ein Theil des Schwefelantimons in ein Thiosalz übergeht, das durch Cyankalium nicht weiter verändert wird.

Concentrirte heisse Salzsäure zerlegt das Antimontrisulfid in Schwefelwasserstoff und Antimontrichlorid, Salpetersäure oxydirt es zu Antimonoxyd und Antimonsäure, dabei wird der Schwefel zum Theil abgeschieden, zum Theil zu Schwefelsäure oxydirt.

Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelammonium, sowie alkalische Laugen lösen das Antimontrisulfid auf, u. zw. das amorphe viel leichter, als das krystallisirte, aus den Lösungen fällt durch Ansäuern das Schwefelantimon wieder heraus, wurden aber zur Lösung höhere Sulfide (Polysulfide) der Alkalien oder des Ammoniums verwendet, so fällt beim Ansäuern Antimonpentasulfid heraus.

Kochende Lösungen von kohlensauren Alkalien nehmen das dreifach Schwefelantimon reichlich auf, aus der klaren Lösung scheidet sich beim Erkalten ein rothes Pulver ab, welches unter dem Namen *Kermes minerale* in früherer Zeit sehr häufig als Arzneimittel verwendet wurde und ein nicht constantes Gemenge von dreifach Schwefelantimon und Antimonoxyd repräsentirt.

Mit Soda auf der Kohle im Reductionsfeuer der Löthrohrflamme behandelt, gibt das Antimontrisulfid ein Korn von metallischem Antimon.

Das *Antimonpentasulfid* ($Sb_2 S_5$), auch *Goldschwefel, sulfur auratum antimonii* genannt, ist ein orangerother, amorpher Niederschlag,

der entweder durch Fällen der sauren Lösungen der Antimonsäure oder des Antimonpentachlorides oder durch Zersetzung des Schlippe'schen Salzes ($Na_3SbS_4 + 9H_2O$) mit verdünnter Salzsäure erhalten wird. Es verhält sich beim Erhitzen an der Luft, gegen Wasserstoffgas, gegen schmelzenden Salpeter, gegen Cyankalium, gegen Salpetersäure, Königswasser, alkalische Laugen, Sulfide der Alkalimetalle, sowie kohlensaure Alkalien, endlich vor dem Löthrohr so wie das Antimontrisulfid, kochende Salzsäure zerlegt es auch in Antimontrichlorid und Schwefelwasserstoff, aber es wird zugleich freier Schwefel abgeschieden.

Antimonoxysulfid (Sb_2S_2O) kommt als *Antimonblende* oder *Rothspiessglanzerz* in der Natur vor und kann auch künstlich erhalten werden. Es zeigt im Wesentlichen die Reactionen, welche soeben für die Sulfide des Antimons angegeben wurden. Dieses Oxysulfid kommt auch vor in zwei Präparaten, die früher als Arzneimittel gebraucht wurden, nämlich im *vitrum antimonii* (durch Zusammenschmelzen von rohem Antimonoxyd mit Grauspiessglanzerz erhalten) und im *crocus stibii* oder *Spiessglassafran*, welcher erhalten wurde durch Schmelzen von Antimonium crudum mit einer zur vollständigen Oxydation unzureichenden Menge Salpeter und Auswaschen der erkalteten Schmelze mit Wasser, wobei der crocus als ein braungelbes Pulver zurückbleibt.

Zinn.

Das *metallische Zinn* ist silberweiss, lebhaft, glänzend weich und biegsam, dehnbar, leicht schmelzbar. Beim Biegen verursacht es ein eigenthümliches Geräusch (Zinngeräusch), riecht beim Reiben (besonders mit schweissigen Fingern) unangenehm und ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig, in der Glühhitze aber wird es oxydirt.

Concentrirte Salzsäure löst das Zinn unter Wasserstoffentwicklung und verwandelt es in Zinnchlorür, die Lösung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, in der Wärme schneller; verdünnte Schwefelsäure löst das Zinn nur sehr schwierig zu schwefelsaurem Salz, concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung von schwefliger Säure in schwefelsaures Zinnoxyd.

Salpetersäure verhält sich je nach ihrer Concentration und der Temperatur, bei der sie einwirkt, gegen Zinn verschieden. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter lebhafter Entwicklung brauner Dämpfe und unter Erwärmung zu weissem, in der Säure unlöslichem Zinnoxyd; sehr verdünnte Salpetersäure dagegen löst, wenn jede Erwärmung vermieden wird, das Zinn auf, indem Zinnoxydulsalz entsteht.

In Königswasser löst sich das Zinn leicht auf, die Lösung enthält, wenn nicht ein sehr grosser Ueberschuss von Königswasser angewendet wurde, Zinnchlorür ($SnCl_2$) und Zinnchlorid ($SnCl_4$); wirkt jedoch ein Ueberschuss von Königswasser lange ein, so entsteht nur Zinnchlorid.

Erhitzt man Zinn auf der Kohle mit der Löthrohrflamme, so schmilzt es, oxydirt sich und die Kohle beschlägt sich mit weissem Zinnoxyd.

Mit dem Sauerstoff bildet das Zinn zwei Oxyde, das Zinnoxydul (SnO) und das Zinnoxyd (SnO_2); diesen beiden Oxyden correspondirend existiren zwei Reihen von Salzen, die Zinnoxydulsalze und die Zinnoxydsalze.

Das *Zinnoxydul* (SnO) ist eine schwarze oder schwarzbraune pulverige Substanz, welche an der Luft bei höheren Temperaturen begierig Sauerstoff aufnimmt, ja bei Berührung mit glühenden Körpern sich entzündet und zu Zinnoxyd verbrennt. Das *Zinnoxydulhydrat* ($2\,SnO + H_2O$) ist ein weisses Pulver, das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oxydirt. Das Oxydul, sowie dessen Hydrat sind in Salzsäure leicht löslich, von Salpetersäure werden sie zu Zinnoxyd oxydirt, beim Schmelzen mit Cyankalium sowie in der Reductionsflamme zu Zinn reducirt.

Die *Zinnoxydulsalze*, von denen das *Zinnchlorür* ($SnCl_2$) das in der Industrie am meisten gebrauchte ist, sind farblos, in der Hitze leicht zersetzlich, sehr leicht oxydirbar, so dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff der Luft aufnehmen und in die entsprechenden Oxydsalze übergehen. Die löslichen Zinnoxydulsalze röthen blaues Lackmuspapier.

Schwefelwasserstoff bringt in den neutralen und sauren Lösungen der Zinnoxydulsalze einen braunen Niederschlag von *Zinnsulfür* (SnS) hervor, enthält die Lösung viel freie Salzsäure, so kann die Fällung verhindert oder wenigstens unvollständig gemacht werden. Das Zinnsulfür ist in farblosem, einfach Schwefelammonium fast unlöslich, dagegen löst es sich in gelbem Schwefelammonium auf, u. zw. um so leichter, je dunkler dasselbe ist, d. h. je mehr Polysulfide es enthält: aus dieser Lösung fällt, wenn sie mit Salzsäure oder einer andern Säure angesäuert wird, *Zinnsulfid* als gelber Niederschlag heraus; auch Kalilauge löst das Zinnsulfür, beim Ansäuern scheidet sich dasselbe als brauner Niederschlag wieder aus. Concentrirte heisse Salzsäure löst das Zinnsulfür unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Es entsteht Zinnchlorür, Salpetersäure oxydirt zu Zinnoxyd.

Schwefelammonium fällt aus den neutralen und sauren Lösungen der Zinnoxydulsalze braunes Zinnsulfür, das, wenn das Schwefelammonium gelb ist, in dessen Ueberschuss sich löst.

Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak, sowie kohlensaure Alkalien erzeugen in den Lösungen der Zinnoxydulsalze einen weissen Niederschlag von *Zinnoxydulhydrat;* derselbe ist im Ueberschusse der ätzenden Alkalien löslich, im Ueberschuss von Ammoniak und kohlensauren Alkalien unlöslich; aus der Lösung in Kalilauge scheidet sich beim Kochen schwarzes Zinnoxydul im krystallisirten Zustande ab. Wenn man eine solche alkalische Lösung des Zinnoxydulhydrates rasch abdampft, so findet eine interessante Zersetzung statt, es scheidet sich nämlich metallisches Zinn ab und Zinnoxyd bleibt in der Lösung.

Quecksilberchlorid erzeugt in der Lösung des Zinnchlorürs sowie in der Lösung anderer Zinnoxydulsalze bei Gegenwart von Salzsäure einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, (Calomel); fügt man von der Zinnoxydulsalzlösung einen Ueberschuss zu, so wird

besonders rasch beim Erwärmen der Niederschlag grau und besteht dann aus metallischem Quecksilber.

Goldchlorid erzeugt in den Lösungen von Zinnchlorür oder mit Salzsäure versetzten Zinnoxydulsalzen je nach der Concentration der Lösungen rothbraune bis purpurrothe Niederschläge (Cassius' Goldpurpur), welche in Salzsäure unlöslich sind.

In einer Mischung von Eisenchloridlösung und rothem Blutlaugensalz, (Ferridcyankalium), welche eine braune Flüssigkeit repräsentirt, erzeugt die mit Salzsäure versetzte Lösung eines Zinnoxydulsalzes sofort einen blauen Niederschlag von Berlinerblau.

Zink fällt aus den angesäuerten Lösungen der Zinnoxydulsalze metallisches Zinn als eine graue schwammige Masse, die aus kleinen Blättchen besteht.

Schmelzendes Cyankalium reducirt die Zinnoxydulverbindungen zu metallischem Zinn.

Vor dem Löthrohr werden die Zinnoxydulverbindungen, wenn man sie mit Soda oder Borax auf der Kohle mit der Reductionsflamme behandelt, zu Zinn reducirt, auch am Kohlenstäbchen in der Bunsenschen Flamme gelingt die Reduction leicht.

Eine durch Kupferoxyd schwach blau gefärbte Boraxperle wird, wenn man ihr etwas von einer Zinnoxydulverbindung zusetzt und sie dann im unteren Reductionsraume der Bunsen'schen Gasflamme erhitzt, roth, indem das Kupferoxyd durch das Zinn zu rothem Kupferoxydul reducirt wird. Diese Reduction erfolgt nicht, wenn man die blaue Kupferoxydperle für sich allein, also ohne Zinnverbindung im unteren Reductionsraume erhitzt.

Das *Zinnoxyd* ist ein weisses oder gelblichweisses Pulver, das beim Erhitzen zum Glühen vorübergehend pomeranzengelb und braun wird, es ist im Wasser unlöslich, in concentrirter kochender Salzsäure fast unlöslich und wird selbst von concentrirter, heisser Schwefelsäure nur bei lange andauernder Einwirkung gelöst. Es ist sehr schwer schmelzbar, nicht flüchtig. Durch Schmelzen mit Cyankalium sowie im reducirenden Theile der Löthrohrflamme wird es leicht und vollständig zu metallischem Zinn reducirt.

Das Zinnoxyd ist als Anhydrid von zwei Säuren anzusehen, welchen beiden die empirische Formel H_2SnO_3 zukommt, die aber in ihrem Verhalten von einander abweichen, die eine derselben wird als Zinnsäure, die andere als Metazinnsäure bezeichnet.

Die *Zinnsäure*, durch Fällen der Auflösung von *Zinnchlorid* ($SnCl_4$) mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien erhalten, ist eine weisse amorphe Substanz, die in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und alkalischen Laugen leicht löslich ist und beim Glühen unter Wasserverlust in Zinnoxyd übergeht. Mit den Alkalien bildet die Zinnsäure Salze, welche im Wasser löslich sind.

Die *Metazinnsäure* ist jenes weisse Pulver, das bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Zinn entsteht; sie ist in Salpetersäure nicht löslich, quillt in Schwefelsäure auf, ohne sich zu lösen und die Schwefelsäure kann durch Waschen mit Wasser wieder

vollständig entfernt werden; concentrirte Salzsäure wirkt bei andauerndem Kochen auf die Metazinnsäure ein und man erhält eine im Wasser lösliche Verbindung, die aber in Salzsäure nicht löslich ist und daher aus ihrer wässerigen Lösung durch Salzsäure gefällt wird. Alkalische Laugen lösen die Metazinnsäure zu metazinnsauren Salzen. Beim Erhitzen verliert die Metazinnsäure Wasser und geht in Zinnoxyd über, Cyankalium und die Reductionsflamme reduciren die Metazinnsäure leicht zu Zinn.

Schwefelwasserstoff erzeugt in den schwach angesäuerten Lösungen der Zinnsäuren, respective deren Salze einen gelben Niederschlag von *Zinnsulfid* (SnS_2), wenn Schwefelwasserstoff im Ueberschuss vorhanden ist; der Niederschlag entsteht in verdünnten Lösungen sogleich, in concentrirteren erst nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen; Gegenwart von viel freier Salzsäure kann die Fällung verhindern, alkalische Lösungen werden nicht gefällt. Das Zinnsulfid löst sich leicht in Schwefelammonium, Schwefelkalium, Schwefelnatrium, in alkalischen Laugen, schwer in Ammoniak, kaum in kohlensaurem Ammoniak. Heisse concentrirte Salzsäure sowie Königswasser lösen es auf, Salpetersäure verwandelt es in Metazinnsäure, beim Schmelzen mit Salpeter und Soda entsteht Zinnoxyd und schwefelsaures Natron. Durch Schmelzen mit Cyankalium wird aus dem Zinnsulfid kein metallisches Zinn abgeschieden.

Schwefelammonium fällt, so wie Schwefelwasserstoff, Zinnsulfid, das im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist und aus der Lösung durch Salzsäure als gelber Niederschlag abgeschieden wird.

Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak, sowie kohlensaure Alkalien erzeugen in den sauren Lösungen der Zinnsäure, sowie der Metazinnsäure weisse Niederschläge von Zinnsäure, respective Metazinnsäure, welche sich im Ueberschusse von Aetzkali und Aetznatron leicht, auch in kohlensauren Alkalien, wenn auch schwieriger, lösen und selbst in Ammoniak etwas löslich sind.

Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bringen in den sauren Auflösungen der Zinnsäure keinen Niederschlag hervor, nur wenn die Lösung mit sehr viel Wasser verdünnt ist, erzeugt Schwefelsäure einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Zinnoxyd. Dagegen bringt verdünnte Schwefelsäure auch in der nicht verdünnten sauren Lösung der Metazinnsäure einen dichten weissen Niederschlag hervor und es wird dadurch das Zinn fast quantitativ gefällt.

Gerbsäure erzeugt in den Lösungen der Zinnsäure keinen Niederschlag, auch wenn man noch Salzsäure zusetzt, dagegen erzeugt die Gerbsäure in der salzsauren Lösung der Metazinnsäure zwar nicht sogleich, aber nach einigen Stunden einen gelblich weissen Niederschlag.

Zinnchlorür bewirkt in der Lösung der Zinnsäure keine Veränderung, dagegen in der Lösung der Metazinnsäure einen hell bräunlichen Niederschlag.

Das durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Zinn erhaltene Chlorid, sowie die durch Einwirkung von Königswasser auf

Zinn erhaltene Chloridlösung verhalten sich so, wie die sauren Lösungen der Zinnsäure.

Gegen metallisches Zink, schmelzendes Cyankalium, vor dem Löthrohr im Reductionsfeuer, endlich gegen die blaue Kupferoxyd-Boraxperle verhalten sich die Zinnsäuren und die zinnsauren Salze ebenso, wie die Zinnoxydulsalze.

Zink.

Das *metallische Zink* ist bläulichweiss, lebhaft metallisch glänzend, von krystallinischem, bisweilen feinkörnigem, bisweilen grossblätterigem Gefüge, ziemlich hart und bei gewöhnlicher Temperatur spröde, bei 100°—150° jedoch wird es dehnbar und lässt sich, wenn es nicht viel fremde Beimengungen enthält, zu dünnem Blech auswalzen. Bei 360° schmilzt es, in der Weissgluth siedet es und lässt sich bei Luftabschluss destilliren. An trockener Luft hält sich das Zink unverändert, an feuchter kohlensäurehaltiger Luft überzieht es sich bald mit einer weissen Schichte von Zinkcarbonat. Wird das Zink bei Luftzutritt bis nahe zum Siedepunkt erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit intensiv leuchtender bläulichgrüner Flamme unter Entwicklung eines dichten weissen Rauches von Zinkoxyd. Wird diese Verbrennung des Zinks auf der Kohle vor dem Löthrohre vorgenommen, so beschlägt sich die Kohle mit weissem Zinkoxyd.

Das käufliche, nicht ganz reine Zink ist in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff[1]) leicht löslich, das ganz reine Zink wird von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure nur sehr schwierig angegriffen, die Wasserstoffentwicklung ist eine sehr träge, gibt man aber in die Flüssigkeit zu dem Zink etwas Platin oder setzt man ein Tröpfchen Platinchloridlösung zu, so wird die Wasserstoffentwicklung sofort sehr lebhaft; auch die Lösungen von arseniger Säure, Kupfervitriol, Brechweinstein, Silbersalzen, Kobalt-, Nickel-, Zinn-, Blei-, Cadmium- und Wismuthsalzen wirken auf die Wasserstoffentwicklung beschleunigend.

Das *Zinkoxyd* (ZnO) ist ein weisses Pulver, das sich beim Erhitzen vorübergehend gelb färbt, nicht schmelzbar und nicht flüchtig ist; es löst sich im Wasser nicht, dagegen in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht auf.

Die *Zinksalze* sind meist farblos, die im Wasser löslichen neutralen Salze röthen Lackmuspapier; die Mehrzahl von ihnen werden beim Erhitzen zerlegt, nur das schwefelsaure Zink kann ohne Zersetzung schwach geglüht werden und das Chlorzink ist in der Rothglühhitze unzersetzt flüchtig.

Schwefelwasserstoff erzeugt in den wässerigen Lösungen neutraler Zinksalze einen weissen Niederschlag von *Schwefelzink,* (ZnS) es wird, wenn das Zinksalz einer Mineralsäure vorliegt, nur ein Theil des

---

[1]) In verdünnter Salpetersäure erfolgt die Auflösung unter Bildung von Stickoxydul und Ammoniak, in concentrirter Säure geht die Lösung unter Entwicklung von Stickoxyd vor sich.

Zinks als Sulfid gefällt, enthält die Lösung eine merkliche Menge einer freien Mineralsäure, so erzeugt Schwefelwasserstoff darin keinen Niederschlag, dagegen wird aus der Lösung des essigsauren Zinks, auch wenn dieselbe freie Essigsäure enthält, alles Zink durch Schwefelwasserstoff als Zinksulfid gefällt, ebenso werden auch die Zinksalze der Mineralsäuren durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt, wenn man ihrer Lösung eine genügende Menge von essigsaurem Natron zusetzt, weil dann durch doppelte Zersetzung essigsaures Zink entsteht.

Schwefelammonium fällt aus den Lösungen der Zinksalze *Schwefelzink* als weissen Niederschlag, der sowohl in Schwefelammonium, als in Schwefelkalium, als in alkalischen Laugen unlöslich ist.

Aetzkali, Aetznatron, sowie Ammoniak bringen, wenn sie in geringer Menge einer Zinksalzlösung zugesetzt werden, einen weissen, voluminösen Niederschlag von *Zinkoxydhydrat* hervor, der im Ueberschusse eines jeden der 3 Fällungsmittel sich sofort leicht auflöst; werden diese Lösungen gekocht, so fällt das Zinkoxyd heraus, wenn sie nicht zu concentrirt sind. Enthält die Zinksalzlösung freie Säure oder Ammoniaksalze, so entsteht wohl bei vorsichtigem Zusatze von Aetzkali oder Aetznatron der Niederschlag von Zinkoxydhydrat, nicht aber durch Ammoniak. Die Lösung des Zinkoxydes in Aetzkalilauge wird durch Chlorammonium nicht gefällt.

Aus den Lösungen des Zinkoxydes in Kalilauge, Natronlauge, sowie Ammoniak fällt Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium das Zink als Schwefelzink vollständig aus, es entsteht also ein weisser Niederschlag.

Kohlensaures Natrium, sowie kohlensaures Kalium erzeugen in den Lösungen der Zinksalze einen weissen Niederschlag von *basisch kohlensaurem Zink*, der im Ueberschusse der Fällungsmittel nicht löslich ist. Enthält die Lösung des Zinksalzes bedeutende Mengen eines Ammoniaksalzes, so ist die Fällung des Zinks keine vollständige, es bleibt vielmehr etwas davon gelöst, das sich erst beim Kochen mit einem Ueberschusse des kohlensauren Alkalis abscheidet.

Kohlensaures Ammon fällt aus den Zinksalzlösungen gleichfalls kohlensaures Zink, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag auf.

Die Zinkoxydsalze geben, wenn sie mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt werden, auf der Kohle einen Beschlag, der in der Hitze gelb, nach dem Erkalten weiss ist.

Wird Zinkoxyd oder ein Zinksalz mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt befeuchtet und diese Mischung auf Kohle mit der Löthrohrflamme, oder in der Bunsen'schen Gasflamme (siehe Flammenreactionen Seite 87) geglüht, so nimmt die Masse eine schön grüne Farbe an.

Chrom.

Das *metallische Chrom* ist silberweiss, hart, spröde und sehr schwer schmelzbar; es ist an der Luft beständig und oxydirt sich, wenn es nicht fein vertheilt ist, selbst beim Erhitzen nur an der

Oberfläche, Salzsäure, sowie verdünnte Schwefelsäure lösen es unter Wasserstoffentwicklung, Salpetersäure greift es nicht an. In der Hitze zerlegt das Chrom den Wasserdampf, es entsteht Wasserstoffgas und Chromoxyd.

Das *Chromoxyd* ($Cr_2 O_3$) ist schön grün gefärbt und je nach der Art der Bereitung amorph oder krystallinisch, es ist im Wasser unlöslich, wenn es starker Glühhitze ausgesetzt wurde, auch in Säuren unlöslich und nur durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kalium in Lösung zu bringen. Wurde das Chromoxyd einer mässigen Hitze ausgesetzt, so löst es sich sowohl in heisser Salzsäure, als auch in Schwefelsäure, wenngleich schwierig.

Die *Chromoxydsalze* sind im krystallisirten Zustande gewöhnlich dunkelviolett, durchsichtig; ihre wässerigen Lösungen, welche sauer reagiren, sind, wenn sie kalt bereitet wurden, violett, nehmen aber beim Erwärmen eine smaragdgrüne Farbe an, dieser Uebergang von violett in smaragdgrün findet auch statt, wenn eine kalt bereitete Chromoxydsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange aufbewahrt wird. Die violetten Lösungen werden beim Erhitzen grün; erwärmt man eine grüne Chromoxydsalzlösung mit Salpetersäure, so wird sie nach dem Erkalten blau, sie enthält dann salpetersaures Chromoxyd. Nur die violetten Lösungen geben beim allmäligen Verdampfen krystallisirte Salze, die grünen dagegen hinterlassen beim Verdampfen amorphe grüne Massen.

Es wurde früher allgemein angenommen, dass die Chromoxydsalze in zwei verschiedenen Modificationen (der grünen und der violetten) existiren, man weiss nun aber nach neueren Untersuchungen, dass die grünen Lösungen nicht neutrale Salze, sondern ein Gemisch von sauren und basischen Salzen enthalten.

Das *wasserfreie Chromchlorid* ($Cr_2 Cl_6$) repräsentirt pfirsichblüthrothe, glänzende Krystallblättchen, es ist in kaltem Wasser unlöslich, nur durch sehr langes Behandeln mit heissem Wasser bringt man es in Lösung, dagegen löst es sich leicht im Wasser, wenn dieses nur eine Spur Chromchlorür, Kupferchlorür oder Zinnchlorür enthält und liefert dann eine grüne Lösung. Das Chromchlorid verliert beim Glühen an der Luft Chlor und geht in Chromoxyd über.

Schwefelwasserstoff erzeugt in den sauren und neutralen Auflösungen der Chromoxydsalze keinen Niederschlag.

Schwefelammonium fällt aus den neutralen Lösungen der Chromoxydsalze einen grünlichen Niederschlag von *Chromoxydhydrat* oder *Chromhydroxyd*, gleichzeitig entweicht Schwefelwasserstoff.

Aetzkali und Aetznatron erzeugen sowohl in den grünen, als auch in den violetten Lösungen der Chromoxydsalze einen bläulichgrünen Niederschlag von *Chromhydroxyd*, der im Ueberschusse des Fällungsmittels sich leicht zu einer grünen Flüssigkeit auflöst. Aus dieser Auflösung fällt Chlorammonium schon bei gewöhnlicher Temperatur Chromhydroxyd; wird die Lösung des Chromhydroxydes in Kali- oder Natronlauge gekocht, so scheidet sich das Chromhydroxyd vollständig als grüner Niederschlag aus. Die Lösung des

Chromhydroxydes in Kalilauge bringt mit einigen Lösungen stark basischer Oxyde in Kalilauge Niederschläge hervor, welche Verbindungen des Chromoxydes mit diesen basischen Oxyden sind; so erzeugen Lösungen von Zinkoxyd und Bleioxyd in Kalilauge, wenn sie mit der Lösung des Chromhydroxydes in Kalilauge zusammenkommen, grüne Niederschläge, welche Chromoxyd und Zinkoxyd, resp. Bleioxyd enthalten.

Ammoniak erzeugt in den grünen und violetten Lösungen der Chromoxydsalze einen hell-graublauen Niederschlag von Ammoniak enthaltendem Chromhydroxyd; die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit ist röthlich gefärbt und enthält Chromoxyd gelöst, u. zw. um so mehr, je mehr überschüssiges Ammoniak vorhanden ist. Durch längeres Kochen dieser röthlichen Lösung wird alles Chromoxyd abgeschieden.

Kohlensaures Kalium oder kohlensaures Natrium erzeugen in den Lösungen der Chromoxydsalze einen hellgrünen Niederschlag von *basisch kohlensaurem Chromoxyd*, der sich in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels allmälig auflöst; aus dieser Lösung scheidet sich aber beim Kochen nichts ab.

Kohlensaurer Baryt fällt nach längerer Einwirkung aus den Lösungen der Chromoxydsalze alles Chrom als basisches Salz.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen, wie Weinsäure, Citronensäure, Zucker u. s. w., kann die Reactionen der Chromoxydsalze wesentlich beeinträchtigen, insbesondere treten die Fällungen durch Alkalien und kohlensaure Alkalien unvollständig oder gar nicht ein.

Wenn die Chromoxydsalze mit einem Gemisch von Salpetersäure oder Schwefelsäure und chlorsaurem Kalium behandelt werden, so erfolgt lebhafte Oxydation und das Chromoxyd geht in Chromsäure über; kocht man die Lösung des Chromoxydes in Kalilauge mit Bleihyperoxyd einige Zeit, so geht das Chromoxyd in Chromsäure über, und wenn man die klare Lösung mit Essigsäure ansäuert, so scheidet sich chromsaures Blei als gelber Niederschlag ab; säuert man mit Salzsäure an und fügt dann eine wässerige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd und Aether hinzu, so färbt sich der Aether nach dem Umschütteln blau.

Das Chromoxyd, sowie die Chromoxydsalze werden durch Schmelzen mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und salpetersaurem Natron zu Chromsäure oxydirt, die Schmelze enthält chromsaures Natron; noch zweckmässiger ist für diese Oxydation ein Gemenge von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali. In den Lösungen der Schmelze kann die Chromsäure durch die charakteristischen Reactionen nachgewiesen werden.

Vor dem Löthrohre erkennt man das Chromoxyd und dessen Salze am besten an ihrem Verhalten gegen die Phosphorsalz- und Boraxperle, welche das Chromoxyd auflösen und dadurch nach dem Erkalten eine smaragdgrüne Farbe annehmen; diese Farbe ändert sich nicht, wenn man die Perle nach Zusatz von Zinn oder Zinnoxyd in der Reductionsflamme behandelt (Unterschied von der Kupferoxydperle).

Die *Chromsäure* (CrO_3), richtiger *Chromsäureanhydrid*, auch *Chromtrioxyd* genannt, krystallisirt in scharlachrothen, lebhaft glänzenden Nadeln, welche an feuchter Luft, indem sie begierig Wasser anziehen, bald zu einer braunrothen Lösung zerfliessen, die beim Verdünnen mit Wasser gelbroth wird und selbst in sehr stark verdünntem Zustande noch deutlich gelb ist. Erhitzt man die Chromsäure vorsichtig, so schmilzt sie zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer schwarzrothen, metallisch glänzenden krystallinischen Masse erstarrt; in der Glühhitze zerlegt sie sich in Sauerstoff und grünes Chromoxyd.

Die *chromsauren Salze* sind durchgehends entweder gelb oder roth gefärbt; die meisten sind im Wasser unlöslich oder doch sehr schwer löslich, nur die chromsauren Salze der Alkalien sind im Wasser leicht löslich. Von diesen letzteren existiren zwei Reihen, deren Glieder als *Chromate* und *Dichromate* oder als *neutrale* und *saure chromsaure Salze* bezeichnet werden; das *Kaliumchromat*, oder *neutrale*, oder *gelbe chromsaure Kalium* (K_2CrO_4) und das *Kaliumdichromat*, oder *saure*, oder *rothe chromsaure Kalium* ($K_2Cr_2O_7$) sind die bekanntesten Repräsentanten dieser zwei Salzreihen. Die neutralen chromsauren Alkalien und deren Lösungen, sind hellgelb, die sauren, chromsauren Alkalien und ihre Lösung sind rothgelb gefärbt. Die gelben Lösungen der neutralen chromsauren Alkalien werden durch Zusatz von Essigsäure, verdünnter Schwefelsäure, sowie Salpetersäure roth, indem saures Salz entsteht; durch Zusatz von Alkalien oder kohlensauren Alkalien zu den rothgelben Lösungen der sauren Salze entstehen die neutralen Salze und die Lösung wird in Folge dessen hellgelb. Die neutralen chromsauren Alkalien sind feuerbeständig, die sauren ertragen für kurze Zeit auch schwache Glühhitze, bei langer Dauer derselben aber werden sie zersetzt unter Bildung von Chromoxyd und neutralem Salz.

Schwefelwasserstoff bewirkt in den mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuerten Lösungen der Chromsäure, sowie der chromsauren Salze Reduction, die Flüssigkeit wird durch den sich ausscheidenden Schwefel trübe und in Folge des bei der Reduction entstehenden Chromoxydsalzes grün. Wirkt der Schwefelwasserstoff auf eine heisse Chromsäurelösung ein, so scheidet sich wenig Schwefel ab, weil derselbe von der Chromsäure zu Schwefelsäure oxydirt wird. Die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirte grüne Lösung zeigt selbstverständlich die Reactionen der Chromoxydsalze.

Schwefelammonium erzeugt in der Lösung der sauren chromsauren Alkalien sogleich einen braungrünen Niederschlag von chromsaurem Chromoxyd; erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich alles Chrom als grünes Chromhydroxyd ab. In den Lösungen der neutralen chromsauren Alkalien erzeugt das Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur anfangs nur eine braune Färbung, bald darauf aber einen bräunlichgrünen Niederschlag; beim Kochen wird alles Chrom als grünes Hydroxyd gefällt.

Durch zahlreiche Reagentien wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt; diese Reduction ist dadurch ausgezeichnet, dass die gelbe oder rothgelbe Farbe der Chromsäurelösung in die grüne der Chromoxydsalzlösungen übergeht. Die Reduction der Chromsäure erfolgt bei Gegenwart einer freien Mineralsäure, welche mit dem Chromoxyd das betreffende Salz bildet; nach der Reduction zeigt die Lösung selbstverständlich die Reactionen der Chromoxydsalze. Die gebräuchlichsten Reductionsmittel, welche zur Reduction der Chromsäure in Anwendung kommen, sind concentrirte Salzsäure, schweflige Säure, verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure und Weingeist, Zink und verdünnte Schwefelsäure, Zinnchlorür. Von diesen Reagentien wirken am schnellsten schon bei gewöhnlicher Temperatur die schweflige Säure, das Zinnchlorür und Zink mit Schwefelsäure; concentrirte Salzsäure für sich allein reducirt die Chromsäure in der Wärme unter Chlorentwicklung, ebenso wirken Weingeist und verdünnte Säuren erst beim Erhitzen unter Entwicklung von Aldehyd und Essigsäure.

Chlorbaryum erzeugt in den Lösungen der chromsauren Alkalien einen hellgelben Niederschlag von *chromsaurem Baryt* ($Ba\,Cr\,O_4$), der in verdünnter Salzsäure, sowie in verdünnter Salpetersäure löslich ist.

Essigsaures Blei erzeugt in den Lösungen der Chromsäure und der chromsauren Alkalien einen schön gelb gefärbten Niederschlag von *chromsaurem Blei* ($Pb\,Cr\,O_4$), der in Essigsäure unlöslich, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich und in Kalilauge leicht löslich ist.

Salpetersaures Silber erzeugt in den Lösungen der chromsauren Alkalien einen dunkelrothen Niederschlag von *chromsaurem Silber* ($Ag_2\,Cr\,O_4$), der sowohl in verdünnter Salpetersäure als auch in Ammoniak leicht löslich ist.

Wenn man einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Chromsäure oder einem chromsauren Salze eine wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und darauf einige Cubikcentimeter Aether zufügt, die Flüssigkeiten mässig umschüttelt und dann ruhig absetzen lässt, so nimmt die sich oben abscheidende ätherische Schichte eine prächtig dunkelblaue Färbung an, die von *Ueberchromsäure* herrührt, der wahrscheinlich die Formel $H\,Cr\,O_4$ zukömmt. Diese Reaction ist sehr empfindlich; wenn nur minimale Spuren von Chromsäure vorhanden sind, so wird der Aether ganz deutlich blau.

Aus den im Wasser unlöslichen chromsauren Salzen kann man die Chromsäure leicht in die löslichen chromsauren Alkalien überführen, indem man die ersteren mit Soda und Natronsalpeter schmilzt. Aus der erkalteten Schmelze kann man durch Behandeln mit kaltem Wasser das chromsaure Alkali extrahiren, die so bereitete Lösung zeigt dann die Reactionen der Chromsäure, resp. der chromsauren Alkalien.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die Chromsäure und ihre Verbindungen gegen Borax und Phosphorsalz genau so, wie das Chromoxyd.

Baryum.

Für die gerichtliche Chemie kommen nur die Verbindungen des Baryums in Betracht, während das metallische Baryum für dieselbe ohne Belang ist.

Das *Baryumoxyd* (BaO) ist eine weisse, amorphe Substanz, die in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heissem Wasser leichter löslich ist, die Lösung enthält *Baryumhydroxyd* oder *Barythydrat* (BaH_2O_2). Aus dieser Lösung scheiden sich, wenn sie abgedampft wird, farblose Krystalle von der Zusammensetzung $BaH_2O_2 + 8H_2O$ aus, welche beim Erwärmen das Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. Das Baryumhydroxyd schmilzt bei gelinder Glühhitze zu einer öligen Flüssigkeit, die selbst bei heftiger Gluth kein Wasser abgibt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Die *Baryumsalze* oder *Barytsalze* sind meist farblos und im Wasser unlöslich oder schwer löslich; von den gebräuchlicheren sind das Chlorbaryum, das salpetersaure Baryum und das chlorsaure Baryum im Wasser löslich, während das kohlensaure, schwefelsaure, phosphorsaure, oxalsaure Baryum im Wasser unlöslich sind; die letzteren lösen sich, mit Ausnahme des schwefelsauren Salzes, leicht in verdünnter Salzsäure und verdünnter Salpetersäure. Chlorbaryum, sowie salpetersaures Baryum sind unlöslich in Alkohol, ebenso sind diese Salze in concentrirter Salzsäure, sowie in concentrirter Salpetersäure unlöslich; wenn man zu einer wässerigen Lösung von Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryum concentrirte Salzsäure oder concentrirte Salpetersäure zusetzt, so findet eine Ausscheidung dieser Salze statt. Die wässerigen Lösungen der Barytsalze reagiren neutral. Die meisten Barytsalze werden in der Glühhitze zerlegt.

Aetzkali und Aetznatron erzeugen in concentrirten wässerigen Lösungen von Barytsalzen einen farblosen krystallinischen Niederschlag von krystallisirtem Barythydrat ($BaH_2O_2 + 8H_2O$), welcher auf Zusatz von Wasser verschwindet, indem er sich löst; in verdünnten Lösungen findet eine solche Fällung nicht statt, weil das Barythydrat gelöst bleibt.

Ammoniak erzeugt in den wässerigen Lösungen der Baryumsalze, auch wenn dieselben concentrirt sind, keinen Niederschlag.

Kohlensaure Alkalien, sowie kohlensaures Ammon, erzeugen in den wässerigen Lösungen der Barytsalze einen weissen Niederschlag von *kohlensaurem Baryt* ($BaCO_3$), welcher sich bei Gegenwart von Chlorammonium in merklicher Menge löst; deshalb entsteht in sehr verdünnten Barytsalzlösungen, welche viel freie Säure enthalten, durch kohlensaures Ammon kein Niederschlag. Der kohlensaure Baryt löst sich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure unter Aufbrausen.

Schwefelsäure, sowie die Lösungen von schwefelsauren Salzen (auch Gypslösung) erzeugen selbst in sehr verdünnten, sowohl wässerigen, als sauren Lösungen der Barytsalze sofort einen weissen Niederschlag von *schwefelsaurem Baryt* ($BaSO_4$), der in verdünnten Säuren, sowie in alkalischen Laugen unlöslich ist. Durch andauerndes

Kochen mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron, sowie durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron wird der schwefelsaure Baryt in kohlensaurem Baryt umgewandelt, während gleichzeitig schwefelsaures Natron entsteht; wäscht man das letztere mit Wasser weg, so bleibt kohlensaurer Baryt zurück, der in Salzsäure gelöst und dadurch für die Reactionen auf Baryum verwendbar gemacht werden kann.

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt in den Lösungen der Barytsalze einen farblosen, krystallinischen Niederschlag von *Kieselfluorbaryum* ($Si Fl_6 Ba$), der von Salzsäure und Salpetersäure in merklicher Menge gelöst wird. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich das Kieselfluorbaryum nicht sofort nach dem Zusatz der Kieselfluorwasserstoffsäure, sondern erst nach einiger Zeit ab, die Abscheidung kann dadurch beschleunigt werden, dass man die Flüssigkeit heftig schüttelt.

Oxalsäure erzeugt nur in concentrirten Barytsalzlösungen einen weissen Niederschlag von *oxalsaurem Baryt*, oxalsaures Ammon aber fällt sofort auch aus verdünnten Barytsalzlösungen oxalsauren Baryt; derselbe ist in verdünnter Salzsäure und in verdünnter Salpetersäure löslich.

Die nicht leuchtende Flamme des Bunsen'schen Brenners wird durch Barytsalze intensiv gelbgrün gefärbt; am besten wird diese Flammenfärbung erzeugt, indem man die gepulverte Baryumverbindung mit Salzsäure zu einem Teig anmacht und diesen, auf dem Oehr eines Platindrahtes befestigt, in die Flamme bringt. Wird diese gelbgrüne Flamme mit dem Spectralapparate beobachtet, so sieht man das auf der Spectraltafel unter Nr. 5 abgebildete Baryumspectrum.

Zerstörung der organischen Substanzen und Abscheidung der Metallgifte.

Viele organische Substanzen, insbesondere solche, die thierischen oder pflanzlichen Ursprungs sind, können auf die charakteristischen Reactionen der giftigen Metallverbindungen störend einwirken, indem sie entweder Verbindungen mit ihnen bilden, die im Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind, oder indem sie das Auftreten der charakteristischen Niederschläge verhindern. Da nun in vielen Untersuchungsobjecten organische Stoffe enthalten sind, ja manche derselben, wie Leichentheile, Speisereste, Erbrochenes u. s. w. der Hauptsache nach aus organischen Substanzen bestehen, so müssen diese vor Allem unschädlich gemacht, sie müssen zerstört werden. Diese Zerstörung kann auf mannigfaltige Weise geschehen. Am einfachsten und ohne Anwendung von Reagentien gelangt man zum Ziele durch die Verbrennung, allein dieser Weg ist nur dann anwendbar, wenn es sich um den Nachweis von Metallen handelt, welche sich bei der zur Verbrennung nöthigen Hitze nicht verflüchtigen. Wenn also z. B. Speisereste auf Kupfer oder Blei zu prüfen wären, so kann man dieselben in einem Porcellantiegel eintrocknen und dann unter Luftzutritt bei allmälig gesteigerter Hitze zuerst verkohlen und

dann einäschern. Der nach dem Verbrennen bleibende Rückstand enthält neben dem etwa vorhandenen Kupfer oder Blei nur die anorganischen Bestandtheile (Aschenbestandtheile) der Speisen und kann ohne Weiteres nach den Regeln der qualitativen Analyse unorganischer Körper untersucht werden.

Dieses Verbrennen oder Einäschern wird sehr unbequem und zeitraubend, wenn es sich um die Zerstörung grösserer Mengen thierischer Substanzen, wie z. B. Leichentheile, handelt und ist daher in solchen Fällen nicht zu empfehlen; zu verwerfen ist die Methode des Einäscherns immer, wenn Metalle aufzusuchen sind, die entweder an sich oder in ihren Verbindungen ziemlich leicht flüchtig sind, wie Quecksilber, Arsen, Zink.

Besteht das Untersuchungsobject aus grösseren Mengen von Leichentheilen oder sind in demselben leichter flüchtige Metalle zu vermuthen, so darf demnach das Verfahren des Einäscherns nicht angewendet werden, man muss dann vielmehr die Zerstörung der organischen Substanz durch Reagentien auf nassem Wege vornehmen. Dazu eignet sich am besten die in einer Unzahl von Fällen erprobte und jetzt fast allgemein angewendete Methode von Fresenius und Babo[1]), welche auf der oxydirenden Wirkung des Chlors und der Unterchlorsäure beruht, die beide sich aus einem Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali entwickeln. Nach dieser Methode wird zweckmässig, wie folgt, gearbeitet: Vor Allem präparirt man mechanisch in geeigneter Weise das ganze Untersuchungsobject; feste und halbfeste Massen, wie frische und exhumirte Leichentheile, Speisereste, erbrochene, breiförmige Massen, werden entweder durch Zerschneiden mit Messer und Scheere oder durch Zerreiben in einer Reibschale zerkleinert; flüssige Massen werden, wenn sie sauer sind, mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann auf dem Wasserbade zur Consistenz eines dicken Breies eingedampft. Nach dieser Vorbereitung mischt man die Substanz innig durch Umrühren[2]), wägt einen für die Untersuchung

---

[1]) Von den vielen andern Methoden, welche für denselben Zweck vorgeschlagen wurden, mögen die folgenden erwähnt werden: 1. Behandlung mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali. 2. Lösen in Kalilauge und Einleiten von Chlorgas bis zur Sättigung. 3. Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure in der Wärme. 4. Behandlung mit Salpetersäure in der Wärme, dann Neutralisation mit Aetzkali, Abdampfen zur Trockene und Verpuffen der trockenen Masse in einem Porcellantiegel. — Keine dieser Methoden hat vor jener von Fresenius und Babo etwas voraus, ja sie kommen dieser bei weitem nicht gleich und haben deshalb eine allgemeinere Verwendung nicht gefunden.

[2]) Dieses Mischen bezweckt, das ganze Untersuchungsobject in eine an allen Stellen gleichförmige Masse zu verwandeln, also auch die etwa darin enthaltene giftige Metallverbindung gleichförmig zu

genügenden Theil ab, während der Rest in dem ursprünglichen Aufbewahrungsgefässe reservirt wird. Die zu verarbeitende, abgewogene Quantität bringt man in eine entsprechend geräumige Porcellanschale, übergiesst sie mit ungefähr dem gleichen Gewichte von circa 20%iger Salzsäure, setzt 3 bis 5 Gramm chlorsaures Kali zu, rührt gut um und lässt nun die bedeckte Schale durch ungefähr 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen [1]), hierauf erwärmt man dieselbe auf dem Wasserbade bis auf ungefähr 60° C. und setzt dann, wenn keine Gasentwicklung mehr stattfindet und die Masse braun geworden ist, neuerdings etwa 3 Gramm chlorsaures Kali zu, worauf man abermals das Ende der Reaction und die Braunfärbung der nach dem Zusatz von chlorsaurem Kali entfärbten Masse abwartet, bevor man von dem letzteren neuerdings zugibt. Ist die Masse durch die längere Behandlung auf dem Wasserbade zu stark eingedickt, hat sie die Consistenz eines dicken Breies angenommen, so wird sie mit Wasser verdünnt. Sollte man mit der oben angegebenen Menge der Salzsäure die Zerstörung der organischen Substanz nicht vollkommen bewerkstelligt haben, so muss noch mehr Salzsäure und dieser entsprechend auch chlorsaures Kali zugesetzt werden. Wenn die organische Substanz soweit gelöst ist, dass nur Fett oder (wenn das Untersuchungsobject pflanzlicher Abkunft ist) Pflanzenfaser [2])

---

vertheilen. Es ist klar, dass dieses Mischen unerlässlich ist, wenn man aus der in einem Theile des Untersuchungsobjectes gefundenen Giftmenge einen sicheren Schluss auf die in dem gesammten Objecte enthaltene Giftmenge ziehen will. Da nun bei jeder gerichtlichen Untersuchung, wenn es sich um den Nachweis eines Giftes handelt, die quantitative Bestimmung des Giftes anzustreben und auch auszuführen ist, wenn dies ohne Schädigung des qualitativen Nachweises geschehen kann, so ist die erörterte Mischung auch immer vorzunehmen, bevor man das Material chemisch untersucht.

[1]) Besonders bei Leichentheilen erweist sich dieser Vorgang, das chlorsaure Kali und die Salzsäure zuerst bei gewöhnlicher Temperatur wirken zu lassen, sehr zweckmässig, indem die Gewebsmassen dadurch sehr gelockert und für die weitere Reaction des Chlors sehr zugänglich werden, so dass eine vollständige Lösung derselben dann in kurzer Zeit erfolgt. Es muss hier noch ganz besonders darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Untersuchungsobjecte mit Salzsäure allein keineswegs erhitzt werden dürfen, weil sonst bei Anwesenheit von arseniger Säure durch die Bildung des leichtflüchtigen Chlorarsens Arsen verloren ginge. Hat einmal chlorsaures Kali mit eingewirkt, so ist aus der arsenigen Säure durch Oxydation Arsensäure entstanden, welche durch Salzsäure nicht in Chlorarsen verwandelt wird.

[2]) Fette, sowie Pflanzenfaser werden durch chlorsaures Kali und Salzsäure nur sehr langsam oxydirt, es würde daher sehr lange dauern, wenn man die Oxydation dieser Substanzen zu Ende führen wollte

ungelöst geblieben sind und wenn die Lösung nach längerem Verweilen auf dem Wasserbade sich nicht mehr dunkelbraun färbt, setzt man das Erwärmen so lange fort, bis der Geruch nach freiem Chlor verschwunden ist, verdünnt dann mit Wasser ungefähr auf das doppelte Volumen, lässt erkalten und bringt die Masse auf ein mit Wasser angefeuchtetes Filter; den auf dem letzteren bleibenden Rückstand wäscht man mit destillirtem Wasser gut aus. [1])

Man hat nunmehr für die weitere Untersuchung das Filtrat sammt den Waschwässern, welche Flüssigkeit wir mit ***A*** bezeichnen wollen, und den auf dem Filter gebliebenen Rückstand ***B***.

Durch die Einwirkung des Chlors und der Unterchlorsäure werden die organischen Substanzen bis auf Fett und Cellulose zerstört, u. zw. zum Theile in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff verwandelt, zum Theile zu einfacher zusammengesetzten Verbindungen oxydirt, welche sich lösen und für unseren Zweck kein Hinderniss mehr bilden. Von den giftigen Metallen werden Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Arsen, Antimon, Zinn, Chrom und Zink vollständig in Lösung gebracht, Blei und Baryum können theilweise oder sogar ganz als Sulfate unlöslich bleiben, wenn sie schon als solche vorhanden waren, oder wenn sie in solche verwandelt wurden durch Schwefelsäure, die bei der Behandlung von Organen etc. mit Chlor aus dem Schwefel der Eiweisskörper entsteht; das Silber bleibt als Chlorsilber vollständig ungelöst.

Lösung und unlöslicher Rückstand werden selbstverständlich separat zur Auffindung der darin enthaltenen Metalle verarbeitet; wir wollen uns zunächst mit der Lösung beschäftigen, die oben mit ***A*** bezeichnet wurde und aus dem ersten Filtrate und den Waschwässern besteht, welche nach der Behandlung des Untersuchungsobjectes mit chlorsaurem Kali und Salzsäure resultiren. Diese Flüssigkeit enthält neben freier Salzsäure das bei dem Processe entstandene Chlorkalium, Zersetzungsproducte der organischen Substanzen, die bereits angeführten giftigen Metalle, welche durch das Chlor in Lösung gebracht wurden, endlich geringe Mengen von unorganischen Salzen (Phosphate, Chloride, Sulfate) wenn Bestandtheile thierischer und pflanzlicher Organismen (Leichentheile, Speisen etc.) das Untersuchungsobject bilden.

---

und man würde dadurch absolut keinen Vortheil erreichen. Man unterbricht daher die Oxydation, d. h. den Zusatz von chlorsaurem Kali, wenn nichts Anderes als Fett oder Pflanzenfaser ungelöst sind und gewinnt die von diesen Substanzen etwa eingeschlossenen löslichen Metallverbindungen durch Auswaschen.

[1]) Wenn sich viel Fett abgeschieden hat, so giesst man die Flüssigkeit zunächst möglichst vollständig von demselben ab auf das Filter, übergiesst das Fett in der Schale mit Wasser und ein wenig Salzsäure, erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen, rührt dann einige Minuten tüchtig um, damit die vom Fett eingeschlossene

Die giftigen Metalle werden nun aus dieser Lösung zunächst durch die allgemeinen Gruppenreagentien Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium abgeschieden. Man bringt deshalb die gesammte Flüssigkeit[1]) in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche, erwärmt sie auf ungefähr 60° C., verschliesst den Hals der Kochflasche mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel, der zwei rechtwinklig gebogene Röhren enthält, von denen eine bis auf den Boden, die andere aber nur wenig unter den Kork reicht und leitet aus einem continuirlich wirkenden Schwefelwasserstoffapparate gewaschenes Schwefelwasserstoffgas ein, indem man den Apparat mit dem bis auf den Boden der Kochflasche reichenden Rohre dicht verbindet. Wenn alle Luft aus der Kochflasche durch Schwefelwasserstoff verdrängt ist, wenn also dieses Gas aus dem kürzeren Rohre entweicht, so verschliesst man das Ende dieses kürzeren Rohres, indem man ein Stückchen Kautschukrohr über dasselbe schiebt, welches am Ende durch ein Glasstäbchen verstopft ist; die Verbindung der Kochflasche mit dem continuirlichen Schwefelwasserstoffapparate wird aufrecht erhalten, so dass Schwefelwasserstoff ungehindert in dem Masse in die Kochflasche gelangen kann, als er dort durch Absorption und Bildung von Schwefelmetallen verbraucht wird; durch häufiges Umschütteln begünstigt man die Absorption des Schwefelwasserstoffes, und man bringt es dadurch bald dahin, dass die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist. Wenn das Schwefelwasserstoffgas in der soeben besprochenen Anordnung zuerst auf die warme, dann auf die allmälig abgekühlte Flüssigkeit durch 24 Stunden eingewirkt hat, so wird in der Regel Alles, was von giftigen Metallen der I. und II. Gruppe gelöst war, ausgefällt sein; Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Antimon und Zinn werden durch den Schwefelwasserstoff sofort gefällt, während das Arsen, das hier in Folge der Einwirkung des Chlors als Arsensäure vorhanden ist, nur allmälig und erst nach längerer Zeit abgeschieden wird. Der Schwefelwasserstoff wirkt nämlich zuerst auf die Arsensäure langsam reducirend, verwandelt dieselbe in arsenige Säure und erst diese wird dann rasch durch Schwefelwasserstoff als Arsentrisulfid gefällt. (Siehe Seite 216 und 217.) Da dieser Vorgang in der Wärme sich viel rascher vollzieht, so leitet man, wie oben angegeben wurde, das Schwefelwasserstoffgas in die erwärmte Flüssigkeit ein.

Nachdem also der Schwefelwasserstoff durch 24 Stunden eingewirkt hat, entfernt man die Kochflasche von dem Schwefel-

---

Metallverbindung in's Wasser übergehen könne, lässt erkalten und filtrirt; diese Operation des Auswaschens wiederholt man noch 3- bis 4mal, zuletzt bringt man das Fett auf's Filter.

[1]) Sollte das Volumen der Flüssigkeit in Folge grösserer Mengen von Waschwasser bedeutend angewachsen sein, so ist vor der weiteren Behandlung auf dem Wasserbade einzudampfen.

wasserstoffapparat[1]) und erwärmt sie etwa eine $^1/_2$ Stunde mässig auf dem Wasserbade, um die Hauptmenge (aber nicht Alles) von dem gelösten Schwefelwasserstoff auszutreiben und andererseits um den fein vertheilten Niederschlag zu grösseren, leichter filtrirbaren Flocken zu vereinigen; wenn die Flüssigkeit wieder erkaltet ist, filtrirt man dieselbe durch ein angefeuchtetes Filter aus reinem Filtrirpapier und wäscht den Niederschlag, der mit ***C*** bezeichnet werden mag, wiederholt mit einer Mischung von destilirtem Wasser und Schwefelwasserstoffwasser aus. Das Filtrat und die Waschwässer können möglicherweise noch etwas von den durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen enthalten, wenn etwa die Fällung nicht vollständig erfolgt wäre; sie werden deshalb vereinigt auf dem Wasserbade etwas abgedampft und neuerdings ebenso, wie das erste Mal, durch 24 Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt; falls auch diesmal noch eine nennenswerthe Menge von Niederschlag entstanden wäre, so müsste die Behandlung mit Schwefelwasserstoff noch ein drittes Mal vorgenommen werden. Die bei der zweiten und dritten Behandlung mit Schwefelwasserstoff eventuell entstandenen Niederschläge werden gleichfalls auf einem reinen Filter gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut ausgewaschen. Die Bezeichnung ***C*** gilt auch für die Niederschläge der 2. und 3. Fällung durch Schwefelwasserstoff; Filtrat und Waschwässer, welche von diesen Niederschlägen abfliessen, sollen mit ***D*** bezeichnet werden.

Der Niederschlag ***C*** enthält die Schwefelverbindungen der Metalle der I. und II. Gruppe, wenn solche im Untersuchungsobjecte vorhanden sind, ferner stets eine grössere oder geringere Menge von Schwefel[2]) und ausserdem schwefelhaltige organische Verbindungen, die sich aus den Zersetzungsproducten der organischen Substanzen durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffes bilden. Schwefel und solche schwefelhaltige Verbindungen erhält man stets als Niederschlag, wenn man Schwefelwasserstoff in eine durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf thierische oder pflanzliche Stoffe erhaltene Flüssigkeit einleitet. Es ist daher das Entstehen eines Niederschlages durch Schwefelwasserstoff in unserem Falle noch keineswegs ein Beweis für die Anwesenheit eines giftigen Metalles; denn dieser Niederschlag kann ja lediglich ein Gemenge von Schwefel und schwefelhaltiger

---

[1]) Die Flüssigkeit muss in diesem Stadium mit Schwefelwasserstoff gesättigt sein und muss daher nach dem Umschütteln stark darnach riechen; sollte dies ja nicht der Fall sein, so müsste eine weitere Einleitung des Schwefelwasserstoffes bis zur Sättigung erfolgen.

[2]) Dieser Schwefel kann von der Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure, sowie von der Reduction gechlorter organischer Verbindungen, welche bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure entstehen, endlich von der Reduction von Eisenoxydsalzen herrühren.

organischer Substanz sein. Um die in dem Niederschlage *C'* enthaltenen Metallsulfide in eine zur Anstellung der charakteristischen Reactionen geeignete Form zu bringen, wird derselbe vor Allem auf dem Filter mit Schwefelammonium behandelt: zu diesem Zwecke verstopft man das Rohr des Trichters mit einem kleinen, passenden Kork[1]) füllt das Filter mit verdünntem Schwefelammonium (1 Schwefelammonium auf 3 bis 4 Wasser) an und lässt den bedeckten Trichter einige Stunden ruhig stehen, worauf man von dem ungelöst gebliebenen Niederschlag ***E*** die entstandene Lösung ***F*** nach Oeffnen des Trichterrohres abfiltriren lässt und den Niederschlag mit Wasser gut auswäscht, dem einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt sind. In der Lösung müssen nun die Metalle der II. Gruppe vorhanden sein, in dem Niederschlage hat man auf die Metalle der I. Gruppe zu prüfen.

Ist der Niederschlag ***E*** weiss, so kann er nichts von den giftigen Metallen der I. Gruppe enthalten, weil die Sulfide dieser Metalle (Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Silber) schwarz sind: er besteht dann nur aus Schwefel und vielleicht aus schwefelhaltigen organischen Verbindungen und braucht daher nicht weiter untersucht zu werden. Ist der Niederschlag aber schwarz,[2]) so breitet man das Filter auf einer reinen Glasplatte aus, entfernt alle Theile des Filters, auf denen sich kein Niederschlag befindet, durch Abreissen und bringt den Filterrest sammt dem darauf befindlichen Niederschlage in ein kleines Bechergläschen, in welchem man ihn mit concentrirter Salzsäure übergiesst, worauf man erwärmt und in kleinen Portionen chlorsaures Kali so lange zusetzt, bis der schwarze Niederschlag vollständig zersetzt und das Filtrirpapier in einen dünnen Faserbrei verwandelt ist. Durch diese Behandlung werden die Schwefelmetalle in Chloride und Sulfate verwandelt, welche bis auf das Bleisulfat in Lösung gehen, das letztere bleibt ungelöst. Nachdem man noch so lange erwärmt hat, bis alles freie Chlor ausgetrieben ist, bringt man die Lösung sammt allem Ungelösten (auch die Papierfasern) auf ein kleines Filter und fängt das Filtrat sammt dem Waschwasser (die Flüssigkeit sei mit ***G*** bezeichnet) in einem bis zur Marke 100 Cbcm.

---

[1]) Viel zweckmässiger und bequemer ist es, einen Trichter mit Glashahn anzuwenden. Man schliesst den Hahn, bevor man das Schwefelammonium aufgiesst und öffnet ihn, wenn man die Lösung von dem Ungelösten abfiltriren will.

[2]) Wenn das Filtrirpapier eisenhaltig ist, so entsteht durch die Einwirkung des Schwefelammoniums schwarzes Schwefeleisen: man wird dadurch zu der Meinung veranlasst, dass Metalle der I. Gruppe zugegen sind und führt die ganze umständliche Untersuchung auf dieselben aus, um schliesslich ein negatives Resultat zu erlangen. Es sollte daher hier nur eisenfreies, d. h. mit verdünnter Salzsäure lange digerirtes und dann sorgfältigst ausgewaschenes Filtrirpapier verwendet werden.

fassenden Kölbchen auf. Das Filter sammt dem darauf befindlichen Ungelösten wird nach sorgfältigem Auswaschen in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht, zuerst getrocknet, dann stärker erhitzt, um das Papier zu verbrennen. Bleibt ein merklicher Rückstand, so ist dieser mit verdünnter Schwefelsäure zu befeuchten und sodann unter allmäliger Steigerung der Temperatur so lange zu erhitzen, bis keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr entweichen: dann lässt man erkalten, wägt und prüft den Rückstand unter Anwendung der Flammenreactionen auf Blei und Schwefelsäure (siehe Seite 82 und 86).

Die Flüssigkeit *G*, welche Metalle der ersten Gruppe in Lösung enthalten kann, wird genau auf 100 Cbcm. verdünnt und dann mit Hilfe einer Pipette oder eines Kölbchens, die 50 Cbcm. fassen, in zwei gleiche Theile getheilt, von denen man einen für die qualitative Prüfung verwendet, während der andere Theil zur quantitativen Bestimmung des aufgefundenen Metalles reservirt wird.

Der für die qualitative Analyse bestimmte Theil der Lösung *G* wird in einem Becherglase bis nahe zum Sieden erhitzt und dann mit Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung und bis zur vollständigen Ausfällung behandelt, worauf man das Becherglas bedeckt und so lange ruhig stehen lässt, bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hat und die über demselben befindliche Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Man giesst nun vorsichtig, um den Niederschlag nicht aufzurütteln, die klare Flüssigkeit so weit als möglich ab, bringt auf den Niederschlag im Becherglase Wasser und etwas Schwefelwasserstoffwasser, lässt wieder gut absetzen, giesst das klare wieder ab und wiederholt dieses Auswaschen durch Decantation in gleicher Weise so oft, bis das Waschwasser die Reaction auf Chloride [1]) nicht mehr zeigt. Dann wird der Niederschlag sammt dem Waschwasser in eine kleine Porcellanschale gebracht, das Wasser auf dem Wasserbade soweit verdampft, dass der Niederschlag als dicker Brei zurückbleibt, und dieser Brei nach dem Erkalten mit concentrirter chlorfreier Salpetersäure behandelt, welche man nach und nach tropfenweise zusetzt, bis die Masse dünnflüssig geworden ist; die Schale wird dann noch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Reaction der Salpetersäure zu Ende ist, bis also die Entwicklung rothbrauner Dämpfe aufhört.

Die Salpetersäure lässt das Schwefelquecksilber unverändert, verwandelt aber die anderen Schwefelmetalle in Nitrate und Sulfate, wobei in der Regel ein Theil des Schwefels abgeschieden wird, der nicht zu Schwefelsäure oxydirt wurde; es kann also

[1]) Man dampft, um diese Prüfung ungestört ausführen zu können, einige Tropfen des Waschwassers auf einem Uhrglase über dem Wasserbade zur Trockene ab, setzt dann etwas verdünnte Salpetersäure und salpetersaueres Silber zu; bei Abwesenheit von Chloriden darf dann keine Trübung erfolgen.

bei der Einwirkung der Salpetersäure ein unlöslicher Rückstand entstehen, der Schwefel, Schwefelquecksilber und schwefelsaures Blei enthält. [1])

Prüfung auf Blei und Quecksilber. Nach beendigter Einwirkung der Salpetersäure wird der Inhalt der Porcellanschale mit ungefähr dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und auf ein Filter gebracht: der auf dem Filter bleibende unlösliche Rückstand ***(H)*** wird mit Wasser gut ausgewaschen und zur Prüfung auf Blei und Quecksilber verwendet, das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat ***(J)*** ist auf Blei, Kupfer und Wismuth zu untersuchen.

Das Filter sammt dem darauf befindlichen Rückstande ***H*** wird in gelinder Wärme getrocknet, der trockene Rückstand wird mit einem Messer oder Spatel vom Papier abgekratzt, in zwei Theile getheilt und dann folgendermassen untersucht: 1. Man glüht den einen Theil in einem kleinen Porcellantiegel; wenn nur Schwefel und Schwefelquecksilber vorhanden sind, so bleibt kein Rückstand, weil diese beiden sich verflüchtigen, dagegen bleibt schwefelsaures Blei als weisser Glührückstand; um die charakteristischen Bleireactionen anstellen zu können, reducirt man dieses schwefelsaure Blei am besten unter Zusatz von Soda auf der Kohle vor der Löthrohrflamme oder nach der Reductionsmethode der Flammenreactionen auf dem Kohlenstäbchen. Einen Theil der dabei erhaltenen Bleikügelchen kann man dem Gerichte mit dem Gutachten übergeben, den Rest verwendet man für Reactionen: die Bleikügelchen werden mit Wasser gut gewaschen, dann in einer Achatschale zerrieben, wobei sie in sehr dünne Blättchen übergehen; diese letzteren bringt man in ein Schälchen, giesst einige Tropfen verdünnter Salpetersäure darauf, erwärmt bis zur erfolgten Lösung und dampft dann auf dem Wasserbade zur Trockene ab. Der aus salpetersaurem Blei bestehende Abdampfrückstand wird in wenig warmem Wasser gelöst; diese Lösung gibt mit Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei, mit verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Blei endlich mit chromsaurem Kalium einen gelben Niederschlag von chromsaurem Blei (siehe Reactionen des Bleis, Seite 203—206). 2. Der Rest des Rückstandes ***H*** wird mit trockenem kohlensaurem Natron und Cyankalium innig gemischt, die Mischung scharf, aber vorsichtig über einem kleinen Flämmchen getrocknet [2]) und dann in einem

---

[1]) Wenn nur Schwefelquecksilber vorhanden ist, so wird man keine Einwirkung der Salpetersäure bemerken, es entwickeln sich keine braunrothen Dämpfe, der schwarze Niederschlag bleibt unverändert und in der Lösung findet sich dann kein Metall.

[2]) Ist diese Mischung nicht sehr gut getrocknet, so gibt sie beim Erhitzen im Kölbchen Wasserdampf ab, der sich condensirt und das Absetzen grösserer, leicht wahrnehmbarer Quecksilbertröpfchen

Kölbchen (siehe Fig. 1, Seite 3) erhitzt; es entsteht, wenn Quecksilber vorhanden ist, in der kalt gebliebenen Röhre des Kölbchens alsbald ein grauer, aus kleinen Quecksilbertröpfchen bestehender Beschlag. Einen Theil dieser Tröpfchen kann man in ein Röhrchen einschmelzen und dem Gerichte als Beweis für die Anwesenheit von Quecksilber vorlegen, den Rest der Tröpfchen kann man in einigen Tropfen Königswasser auflösen, die Lösung auf dem Wasserbade verdampfen, den Rückstand in wenig Wasser lösen und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff, Kalilauge, Jodkalium und Zinnchlorür auf Quecksilber prüfen, wie dies auf Seite 200—202 angegeben ist.

Prüfung auf Blei. Die Lösung *J* wird vor Allem mit verdünnter Schwefelsäure auf Blei geprüft; entsteht durch dieselbe ein weisser Niederschlag, so gibt man eine zur vollständigen Ausfällung des Bleis ausreichende Menge verdünnter Schwefelsäure zu, lässt einige Stunden ruhig stehen, damit sich das schwefelsaure Blei vollständig abscheide, filtrirt von demselben ab, wäscht es auf dem Filter mit Wasser und prüft es nach den soeben erörterten Reactionen. [1]) Das von dem schwefelsauren Blei abfliessende Filtrat sammt den Waschwässern, oder, wenn Schwefelsäure keinen Niederschlag hervorbrachte (wenn also Blei nicht in der Lösung enthalten war) versetzt man mit Ammoniak im Ueberschusse; da können drei Fälle eintreten: *a* die Flüssigkeit wird dunkelblau und bleibt ganz klar, dann ist nur Kupfer zugegen; *b* es entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich aber n i c h t blau, dann ist nur Wismuth vorhanden; *c* die Flüssigkeit wird dunkelblau und es entsteht in derselben ein weisser Niederschlag; in diesem Falle enthält die Lösung Kupfer und Wismuth.

Prüfung auf Kupfer. Die durch Ammoniak blau gewordene Lösung wird, wenn sie einen Niederschlag enthält, filtrirt, das klare Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und dann, einerseits mit gelbem Blutlaugensalz, andererseits mit einem blanken Eisendraht (am besten mit einer Stricknadel) geprüft; gelbes Blutlaugensalz

---

hindert, also die Quecksilberreaction undeutlich macht. Die Mischung darf aber ja nicht zu hoch erhitzt werden, weil das Schwefelquecksilber ziemlich leicht flüchtig ist.

[1]) Will man auf nassem Wege arbeiten, so kann man den Trichter auf dem sich das Filter mit dem schwefelsauren Blei befindet, unten verstopfen, dann das Filter mit einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon anfüllen und diese einige Stunden auf das Bleisulfat einwirken lassen, wodurch kohlensaures Blei entsteht. Man lässt die Lösung durch Oeffnen des Trichterrohres abtropfen, wäscht mit Wasser sehr gut aus und löst dann auf dem Filter das kohlensaure Blei in sehr verdünnter warmer Salpetersäure. Die so erhaltene Lösung von salpetersaurem Blei prüft man, wie oben angegeben.

erzeugt in der Kupferlösung einen rothbraunen Niederschlag; die in die verdünnte Kupferlösung eingetauchte eiserne Stricknadel überzieht sich sehr bald mit einem rothen Ueberzug von metallischem Kupfer, welcher beim Reiben mit einem Baumwollbäuschchen die charakteristische Farbe und den Glanz des Kupfers annimmt. Eine so verkupferte Stricknadel legt man dem Gerichte als Beweis für den Nachweis des Kupfers vor.

Prüfung auf Wismuth. Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag von Wismuthhydroxyd wird zunächst abfiltrirt und mit Wasser gut gewaschen. Einen Theil des gewaschenen Niederschlages nimmt man mit einem Glasstabe vom Filter, löst ihn auf einem Uhrglase in wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure und prüft diese Lösung. Man setzt zu einer Probe derselben etwas Chlornatrium und verdünnt dann mit Wasser, wodurch ein weisser Niederschlag von Wismuthoxychlorid entsteht. Eine zweite Probe der Lösung wird mit Zinnchlorür und darauf mit viel Kalilauge versetzt; das Zinnchlorür bewirkt eine weisse Fällung, sobald aber die Kalilauge hinzukommt entsteht ein tief schwarzer Niederschlag. Der Rest des Wismuthhydroxydes kann auf dem Kohlenstäbchen oder vor der Löthrohrflamme zu Metall reducirt werden und die erhaltenen Metallkügelchen können dem Gerichte vorgelegt werden.

Quantitative Bestimmung der Metalle: Quecksilber, Blei, Kupfer und Wismuth. Zu dieser Bestimmung wird die reservirte Hälfte der Lösung *G* verwendet; es versteht sich von selbst, dass man die aus dieser Lösung abgeschiedene Metallmenge verdoppeln muss, um die in der verarbeiteten Quantität des Untersuchungsobjectes enthaltene Menge zu erfahren. Es soll hier nur der Fall berücksichtigt werden, dass ein einziges Metall der ersten Gruppe in der Lösung zu bestimmen ist; durch die qualitative Untersuchung haben wir dasselbe bereits kennen gelernt.

Quecksilber. Das Quecksilber wird als Schwefelquecksilber abgeschieden, indem man in die bis nahe zum Sieden erhitzte verdünnte Lösung Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einleitet. Der schwarze Niederschlag wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Glaswollfilter (Fig. 18, Seite 183) gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und dann das Filter bei 100° getrocknet, worauf man nach dem Abkühlen 2—3 Cbcm. reinen Schwefelkohlenstoff auf den Niederschlag giesst, um etwa beigemengten Schwefel wegzuwaschen, dann den Schwefelkohlenstoff durch Aether verdrängt und endlich das Filter sammt dem so gereinigten Schwefelquecksilber bei 100° so lange trocknet, bis sich das Gewicht desselben nicht mehr ändert. Da ein Moleculargewicht Schwefelquecksilber (HgS) einem Atomgewicht Quecksilber (Hg) entspricht, so hat man für je 232 Gewichtstheile Schwefelquecksilber 200 Gewichtstheile Quecksilber zu rechnen.

Blei. Das Blei wird zweckmässig als schwefelsaures Blei abgeschieden. Zu diesem Zwecke versetzt man die Lösung mit

einem kleinen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure, dampft auf dem Wasserbade bis zu einem kleinen Volumen ab, lässt erkalten, setzt einige Tropfen Alkohol zu und bringt dann auf ein gewogenes Glaswollfilter, auf dem man den Niederschlag mit Wasser wäscht, dem man eine Spur Schwefelsäure und ein wenig Weingeist zugesetzt hat. Das Filter wird bei 100°—110° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Gewichtszunahme des Glaswollfilters entspricht dem Gewichte des schwefelsauren Bleis. 303 Gewichtstheile des letzteren entsprechen 207 Gewichtstheilen Blei ($PbSO_4 : Pb$).

Kupfer. Dieses Metall wird als Oxyd gefällt. Man erhitzt die verdünnte Lösung im Becherglase zum Kochen und setzt zu der kochenden Flüssigkeit reine Kalilauge oder Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction, worauf man den Niederschlag absetzen lässt, der durch Decantation mit heissem Wasser gewaschen und auf einem Papierfilter gesammelt wird. Das Filter sammt dem Niederschlage erhitzt man in einem gewogenen Porcellantiegel anfangs gelinde, später, wenn das Filter verkohlt ist, bei offenem Tiegel stärker und so lange, bis alle Kohle verbrannt ist. Da bei diesem Vorgange immer etwas Kupferoxyd reducirt wird, so giesst man nach dem Erkalten des Tiegels auf das Kupferoxyd 2 bis 3 Tropfen (ja nicht viel mehr!) concentrirte Salpetersäure, bedeckt denselben mit einem Uhrglase, damit nichts verspritzt, spült, wenn die Reaction der Salpetersäure beendet ist, also keine rothbraunen Dämpfe mehr entweichen, das Uhrglas mit einigen Tropfen Wasser ab in den Tiegel und trocknet den Tiegelinhalt vorsichtig bei gelinder Wärme ein. Nach vollständigem Eintrocknen steigert man ganz allmälig die Hitze, zuletzt glüht man einige Minuten. Nach dem Erkalten des Tiegels wird gewogen; die Gewichtszunahme entspricht dem Kupferoxyd. Für 79 Gewichtstheile Kupferoxyd hat man 63 Gewichtstheile Kupfer zu rechnen ($CuO : Cu$).

Wismuth. Das Wismuth wird zweckmässig als basisches Chlorwismuth oder Wismuthoxychlorid aus der Lösung abgeschieden, dann in der Hitze durch Cyankalium zu Metall reducirt und als solches gewogen. Die stark saure Lösung, welche viel freie Salzsäure enthält, stumpft man zu diesem Behufe mit Ammoniak soweit ab, dass sie zwar noch deutlich sauer reagirt, aber nur wenig freie Säure mehr enthält, dann setzt man destillirtes Wasser bis zu grosser Verdünnung zu, wobei das Wismuthoxychlorid fällt. Nach dem Absetzen des Niederschlages giesst man eine Probe der klaren Flüssigkeit ab in ein Becherglas und verdünnt daselbst neuerdings stark mit destillirtem Wasser; sollte dadurch noch ein Niederschlag entstehen, so müsste die gesammte Flüssigkeit noch weiter mit Wasser verdünnt werden und dies so lange, bis eine Probe der klaren Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages auf Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübt. Das Wismuthoxychlorid wird, nachdem sich dasselbe gut abgesetzt

hat, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, worauf man dasselbe aus dem Filter in einen Porcellantiegel bringt, während das Filter separat entweder in einem zweiten Tiegel oder auf dem Deckel des Tiegels bei möglichst niederer Temperatur eingeäschert wird. Die Asche vereinigt man sodann mit dem Wismuthoxychlorid, setzt Cyankalium (das 5- bis 6fache Gewicht der Wismuthverbindung) zu, erhitzt zum Schmelzen und erhält einige Zeit bei dieser Temperatur. Das Wismuth wird reducirt und scheidet sich in der Regel als eine einzige Metallkugel am Boden des Tiegels ab. Nach dem Erkalten übergiesst man mit Wasser, rührt um, bis sich Cyankalium und cyansaures Kalium gelöst haben, giesst dann ab, wäscht das Metall wiederholt durch Decantation mit Wasser, zuletzt mit Alkohol, trocknet dasselbe und wiegt es. Das so gewonnene metallische Wismuth kann man dem Gerichte vorlegen.

Prüfung auf Arsen, Antimon und Zinn. Die Flüssigkeit ***F***, welche durch Einwirkung von Schwefelammonium auf jenen Niederschlag erhalten wurde, den Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung erzeugt hatte, enthält die Metalle der II. Gruppe, wenn solche in dem Untersuchungsobjecte vorkommen, sie enthält ausserdem immer organische Substanzen und Schwefel, welche beiden von Schwefelammonium gelöst werden. Die Flüssigkeit ***F*** wird in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade vollständig zur Trockene abgedampft und der Abdampfrückstand nach dem Erkalten [1]) mit concentrirter Salpetersäure versetzt, die man tropfenweise zusetzt, bis die Masse dünnflüssig geworden ist. Wenn bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction aufgehört hat, so erwärmt man die Schale auf dem Wasserbade, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet: sollte die zuerst zugesetzte Menge von Salpetersäure verdampft sein und bis zu Ende noch oxydirend eingewirkt haben (was man an der Entwicklung rothbrauner Dämpfe erkennt), so ist eine neue Portion der Säure zuzusetzen und dies eventuell so oft zu wiederholen, bis braune Dämpfe nicht mehr entstehen. Von dem ersten Zusatz der Salpetersäure an bis zur beendeten Einwirkung derselben ist die Porcellanschale mit einem Uhrglase bedeckt zu halten, um Verluste durch Verspritzen der Flüssigkeit zu vermeiden [2]); wenn sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln, nimmt man das Uhrglas weg, verdampft die Flüssigkeit bis auf einen geringen Rest, verdünnt dann mit etwas Wasser und setzt in kleinen Portionen kohlensaures Natron zu, bis dasselbe im

---

[1]) Würde man das Erkalten nicht abwarten, sondern den heissen Abdampfrückstand mit Salpetersäure behandeln, so könnte die Reaction so heftig werden, dass die ganze Masse umhergeschleudert wird.

[2]) Man strebt ja eine quantitative Bestimmung der Metalle der II. Gruppe an; dieselbe wäre unausführbar, wenn man die Einwirkung der Salpetersäure in offener Schale vornehmen wollte, weil die massenhaft sich entwickelnden Gasblasen Flüssigkeit zum Verspritzen brächten.

Ueberschusse vorhanden ist, also bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt und auf neuen Zusatzt nicht mehr braust. Hierauf verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockene, mischt dem trockenen Rückstande noch etwas trockenes kohlensaures Natron und salpetersaures Natron[1]) zu und trägt die Mischung in einen Porcellantiegel ein, in welchem sie anfangs bei gelinder Wärme vollständig ausgetrocknet und dann bei allmälig gesteigerter Hitze zum Schmelzen gebracht und so lange bei dieser Temperatur erhalten wird, bis die Schmelze farblos geworden, bis also alles Organische vollständig oxydirt ist. Wenn man einen Gasofen hat, (am geeignetsten sind die Oefen von Wiesnegg) so kann das Schmelzen mit Soda und Salpeter direct in der Schale ausgeführt werden; dieselbe wird, durch ein Drahtnetz geschützt, auf den Ofen gestellt und anfangs durch sehr kleine Flammen erwärmt, die man nur ganz allmälig so weit vergrössert, dass sie den Schaleninhalt zum Schmelzen bringen. Wenn die Schale nicht zu dickwandig ist und wenn man die Hitze nur sehr langsam steigert, so ist das Zerspringen der Schale nicht zu befürchten. Die farblose Schmelze lässt man in der Schale erkalten; hat man in einem Tiegel geschmolzen, so giesst man die flüssige Masse in eine vorgewärmte Porcellanschale oder auf einen glasirten Porcellanscherben aus. Durch die Behandlung mit Salpetersäure in der Wärme und das darauf folgende Schmelzen mit Soda und Natronsalpeter ist die organische Substanz vollständig zerstört, der Schwefel in Schwefelsäure, resp. schwefelsaures Natron, das Arsen in arsensaures Natron, das Antimon in antimonsaures Natron und das Zinn in Zinnoxyd verwandelt worden: ausser diesen Verbindungen enthält die Schmelze noch den unverbrauchten Ueberschuss des kohlensauren und des salpetersauren Natrons, ferner salpetrigsaures Natron, welches durch Abgabe von Sauerstoff aus dem Salpeter entstanden ist. Das arsensaure Natron ist im Wasser löslich, während antimonsaures Natron und Zinnoxyd im Wasser unlöslich sind; es ist daher durch Behandlung der Schmelze mit Wasser eine Trennung des Arsens von Antimon und Zinn zu erzielen.

---

[1]) Die Mengen von kohlensaurem Natron und salpetersaurem Natron, welche man hier anzuwenden hat, richten sich selbstverständlich nach der Quantität der zu oxydirenden Substanz und einige Erfahrung gibt über die jedesmal geeigneten Mengen den besten Aufschluss. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass man sich vor zu grossen Quantitäten von Soda und Salpeter hüten soll, weil dieselben die weitere Arbeit wesentlich erschweren; sollte die zugesetzte Salpetermenge zu gering sein, so gibt sich dies dadurch zu erkennen, dass die Schmelze braun oder schwarz bleibt von Kohlentheilchen; in diesem Falle ist durch weiteren Zusatz von salpetersaurem Natron, das man in kleinen Portionen der schmelzenden Masse zugibt, leicht abgeholfen.

Man übergiesst die erkaltete Schmelze mit destillirtem Wasser und lässt dasselbe unter zeitweiligem Umrühren längere Zeit einwirken; löst sich die Schmelze darin ganz auf, so ist Antimon in derselben gar nicht und Zinn nur höchstens in sehr geringer Menge enthalten.[1] Da bei lange andauerndem Schmelzen etwas zinnsaures Natron entstanden sein kann, welches in Lösung geht, so wird die Flüssigkeit sammt dem etwa gebliebenen unlöslichen Rückstande vollständig in ein Becherglas gespült und Kohlensäure eingeleitet, welche das Zinnoxyd abscheidet. Ist die Flüssigkeit nicht klar, d. h. enthält sie einen Niederschlag, so bringt man sie auf ein Filter; das Filtrat ***K*** wird auf Arsen geprüft, der Niederschlag ***L*** ist auf Antimon und Zinn zu untersuchen. Diesen Niederschlag hat man zuerst mit kaltem destillirten Wasser und dann (weil das antimonsaure Natron in reinem Wasser doch etwas löslich, dagegen in verdünntem Weingeist unlöslich ist) mit Wasser, dem man ein wenig Weingeist zugesetzt hat, auszuwaschen. Die Waschwässer werden auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sie nicht mehr nach Weingeist riechen, bis derselbe also vollständig verflüchtigt ist und hierauf mit dem Filtrate ***K*** vereinigt.

Nachweis des Arsens. Das Arsen wird bei gerichtlichen Untersuchungen schliesslich immer als metallisches Arsen abgeschieden, nachdem man die organischen Substanzen der Untersuchungsobjecte vollkommen zerstört hat. Von den Methoden, welche zu dieser Abscheidung des metallischen Arsens existiren, wollen wir hier nur jene von Marsh-Berzelius[2]) behandeln, die sich durch eine lange Reihe von Jahren den Chemikern als sehr verlässlich und für den Nachweis der kleinsten Arsenmengen geeignet erwiesen hat. Dieselbe beruht darauf, dass die Sauerstoffverbindungen des Arsens durch nascirenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff umgewandelt werden, der beim Erhitzen in Arsen und Wasserstoff zerfällt.

Nach dieser Methode wird die Flüssigkeit ***K,*** welche das Arsen als arsensaures Natron enthält, verarbeitet. Diese Flüssigkeit

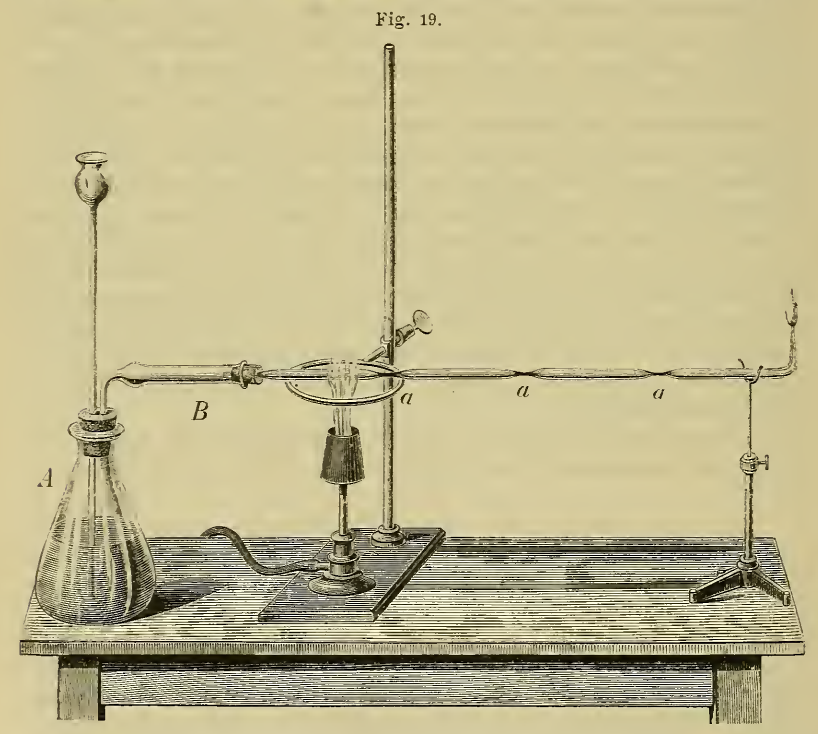
---

[1]) Eine absolut klare Lösung der Schmelze erhält man wohl niemals; es scheiden sich immer, auch wenn Zinn und Antimon absolut fehlen, feine, durchscheinende Flöckchen ab, die sich nur langsam absetzen; diese Flöckchen rühren von der Glasur des Porcellantiegels her, welche beim Schmelzen mit Soda und Salpeter stark angegriffen wird. Der Geübte kann die Flöckchen leicht und sicher von dem Zinnoxyd und vom antimonsauren Natron unterscheiden, welche beiden weiss, undurchsichtig und schwer sind; ist Jemand nur im leisesten Zweifel, so darf er diese Flöckchen nicht vernachlässigen, er muss sie abfiltriren und auf Zinn und Antimon prüfen.

[2]) Marsh hat zuerst den Vorschlag gemacht, das Arsen in Arsenwasserstoff überzuführen und durch Glühen dieses Gases das Arsen abzuscheiden; Berzelius hat die darauf bezügliche Methode so gestaltet, wie sie noch heute in Anwendung ist.

verdünnt man in einem passenden Messkolben mit Wasser auf 100 oder 200 Cbcm., schüttelt gut um und misst genau die Hälfte ab, welche für die quantitative Bestimmung des Arsens reservirt wird. In der zweiten Hälfte, welche zum qualitativen Nachweis des Arsens dient, sind vor Allem das kohlensaure, salpetrigsaure und salpetersaure Natron (weil sie die Reaction im Marsh'schen Apparate stören würden), in schwefelsaures Natron überzuführen: dies geschieht, indem man in kleinen Portionen verdünnte Schwefelsäure zusetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, dann noch einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zugibt und hierauf zuerst auf dem Wasserbade, dann über freiem Feuer abdampft, und zwar so lange, bis man dicke weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen sieht.[1]) Sobald diese Erscheinung eintritt, unterbricht man das Erhitzen, lässt die Masse erkalten und löst sie dann in kaltem destillirten Wasser: diese Lösung ist nunmehr für die Prüfung im Marsh'schen Apparate geeignet.

Fig. 19.



Eine recht zweckmässig und jetzt wohl auch vielfach gebrauchte Anordnung des Marsh'schen Apparates ist aus der Fig. 19 ersichtlich. *A* ist eine sogenannte Erlenmeyer'sche

[1]) Das Entweichen der sehr leicht kenntlichen dichten Schwefelsäuredämpfe ist ein Beweis, dass genug Schwefelsäure zugesetzt und

Kochflasche von entsprechendem Fassungsraume[1]) welche mit einem doppelt durchbohrten Pfropf[2]) verschlossen ist; die eine Bohrung dient einem Trichterrohr, die andere einem gebogenen Rohre *B*, deren weiterer Theil locker mit gereinigter Baumwolle (wie sie die Chirurgen verwenden) angefüllt ist. Das weite Ende der Röhre *B* enthält einen durchbohrten Pfropf, in dem eine aus schwer schmelzbarem böhmischen Kaliglas gefertigte Röhre steckt, welche an den in der Zeichnung ersichtlichen, mit *a* bezeichneten Stellen etwas verengt und am Ende rechtwinklig gebogen ist: diese Röhre, in welcher das aus *A* kommende Gas geglüht werden soll und die wir deshalb Glühröhre nennen wollen, hat einen inneren Durchmesser von ungefähr 6 bis 8 Millimeter und eine Wandstärke von circa 2 Millimeter, sie kann entweder an einer oder auch zugleich an mehreren Stellen durch Bunsen'sche Brenner oder durch Weingeistlampen erhitzt werden und sie ist durch den Ring eines Statives und durch eine Gabel gestützt, damit sie sich nicht verbiegt, wenn sie durch das andauernde Erhitzen weich wird.

Bevor man daran geht, die aus dem Untersuchungsobjecte dargestellte Flüssigkeit in diesem Apparate auf Arsen zu prüfen, muss man sich überzeugen, dass der Apparat in Ordnung ist und dass die zur Prüfung zu verwendenden Reagentien vollkommen frei von Arsen sind. Zu diesem Zwecke bringt man in die Flasche *A* reines Zink in Stangenform oder granulirt, füllt sie durch die Trichterröhre mit Wasser bis zu einem Viertel und giesst dann so viel verdünnte[3]) Schwefelsäure nach, dass eine mässige.

---

daher beim Eindampfen alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Sollten diese dichten Schwefelsäuredämpfe nicht auftreten, so müsste man erkalten lassen, concentrirte Schwefelsäure zusetzen und nun neuerdings über freiem Feuer bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe erhitzen.

[1]) Die Grösse dieser Flasche muss sich nach der Menge der zu prüfenden Lösung richten; im Allgemeinen sind allzu grosse Gefässe zu vermeiden, weil durch sie der Versuch ungenau wird; gewöhnlich sind Flaschen von 200 bis zu 500 Cbcm. Inhalt geeignet.

[2]) Man kann einen weichen, gut schliessenden Kork oder auch einen Kautschukpfropf anwenden; in letzterem Falle muss aber der Pfropf vor der Verwendung mehrere Stunden lang mit einer concentrirten Sodalösung bei gelinder Wärme digerirt und dann anhaltend mit Wasser gewaschen werden, um ihm etwa anhaftende Spuren von Arsenverbindungen zu entziehen.

[3]) Die hier zu verwendende Schwefelsäure wird durch Verdünnen von 1 Gewichtstheil concentrirter Säure mit 3 bis 4 Gewichtstheilen Wasser bereitet; sie muss vor der Anwendung vollständig erkaltet sein. Man hüte sich, durch das Trichterrohr concentrirte Schwefelsäure nachzugiessen, denn diese veranlasst, wenn sie mit dem Zink zusammenkommt, Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welcher den ganzen Process stört.

keineswegs stürmische Gasentwicklung [1]) erfolgt. Sobald die letztere eingetreten ist, prüft man, ob die einzelnen Theile des Apparates dicht aneinander gefügt sind, indem man die Oeffnung der Glühröhre mit dem Finger verschliesst; bei tadelloser Beschaffenheit des Apparates muss dann die Flüssigkeit sofort in dem Trichterrohre emporsteigen und, wenn man den Finger entfernt, wieder sinken. Sollte bei dieser Prüfung gefunden werden, dass der Apparat nicht dicht schliesst, so müsste die undichte Stelle aufgesucht und corrigirt werden.

Wenn die Gasentwicklung so lange gedauert hat, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt ist, so zündet man das aus der Glühröhre entweichende Wasserstoffgas an, und es kann nun die Prüfung des in *A* entwickelnden Gases beginnen. Man hüte sich, das Gas anzuzünden, so lange noch merkliche Luftmengen in dem Apparate enthalten sind, denn es könnte leicht durch die Explosionswirkung des aus Luft und Wasserstoff gemengten Knallgases der Apparat zertrümmert und der Experimentirende verletzt werden. Die Prüfung des Gases auf Arsen geschieht einfach dadurch, dass man dasselbe glüht. Das in der Flasche *A* aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas nimmt seinen Weg zunächst durch das weite Rohr *B*, woselbst von der Baumwollschichte die mitgerissenen feinen Flüssigkeitströpfchen vollständig zurückgehalten werden; dann gelangt es in die Glühröhre; hier wird es durch eine untergestellte Flamme (siehe Fig. 19) geglüht, welche man vor einer verengten Stelle *a* anbringt. Enthalten die Materialien zur Wasserstoffentwicklung Arsen, so entsteht Arsenwasserstoff, welcher in der Glühhitze zerlegt wird und dadurch zur Bildung eines Arsenspiegels Veranlassung gibt, der sich in der verengten Stelle *a* ablagert. Diese Prüfung soll eine volle Stunde dauern, während welcher Zeit der Gasstrom in mässiger Geschwindigkeit zu erhalten ist dadurch, dass man, so oft die Entwicklung sich bedeutend verlangsamt, verdünnte Schwefelsäure in das Entwicklungsgefäss nachgiesst. Wenn Zink und Schwefelsäure arsenfrei sind, so darf nach einstündigem Glühen in der verengten Stelle *a* nicht ein Hauch eines Metallspiegels sichtbar sein; die Röhre muss vielmehr, wenn man sie gegen weisses Papier hält, an der Stelle *a* ganz rein sein. [2])

---

[1]) Wenn man ganz reines, von fremden Metallen freies Zink anwendet, so geht die Wasserstoffentwicklung ungemein träge vor sich; in diesem Falle kann man leicht dadurch abhelfen, dass man durch die Trichterröhre einen Tropfen verdünnter Platinchloridlösung, den man noch mit 1 bis 2 Cbcm. Wasser vermischt hat, eingiesst. Sobald das Platinchlorid mit dem Zink in Berührung kommt, wird die Gasentwicklung lebhafter.

[2]) Das Arsenwasserstoffgas wird in der Glühhitze zerlegt, es entstehen Wasserstoffgas und Arsendampf; letzterer wird von dem

Wenn nach einstündiger Prüfung der Apparat in Ordnung und der entwickelte Wasserstoff arsenfrei befunden ist, so kann die Untersuchung der Flüssigkeit vorgenommen werden. Ist der Apparat nicht mehr als zur Hälfte angefüllt, so kann man ihn direct weiter benützen; sollte er aber durch die wiederholt nachgegossenen Portionen der Schwefelsäure schon über die Hälfte angefüllt sein, so giesst man die Flüssigkeit von dem Zink ab, giesst neuerdings Wasser und verdünnte Schwefelsäure auf, zündet, nachdem wieder alle Luft vertrieben ist, das entweichende Gas an und erhitzt die Glühröhre durch einen Brenner in der Nähe einer verengten Stelle; dann giesst man zunächst nur einige Tropfen von der zu prüfenden Flüssigkeit in die Trichterröhre und beobachtet den Vorgang in der Entwicklungsflasche einerseits, die Glühröhre neben der erhitzten Stelle andererseits. Wenn Arsen in irgend erheblicher Menge vorhanden ist, so tritt alsbald lebhaftere Gasentwicklung ein und nach wenigen Minuten zeigt sich neben der erhitzten Stelle in der Glühröhre ein Metallspiegel; in diesem Falle darf die arsenhaltige Flüssigkeit nur ganz allmälig und in sehr kleinen Portionen weiter eingetragen werden, weil sonst in Folge zu stürmischer Gasentwicklung die Flüssigkeit leicht überschäumen und dadurch den ganzen Versuch verderben könnte. Da man für die weiterhin noch vorzunehmende Prüfung mehrere Spiegel braucht, so ist es zweckmässig, gleichzeitig an zwei Stellen zu glühen [1], und wenn sich an einer Stelle ein deutlicher Spiegel gebildet hat, den Brenner von dort zu entfernen und an einer anderen Stelle der Röhre anzubringen. Wird durch das Glühen im Glührohre der Arsenwasserstoff nicht vollständig, sondern nur zum Theile zersetzt (und das geschieht immer, wenn dem Wasserstoff grössere Mengen von Arsenwasserstoff beigemengt sind, wenn also die in den Marsh'schen Apparat eingetragene Flüssigkeit mehr als Spuren von Arsen enthält), dann entweicht mit dem Wasserstoff auch unzersetzter Arsenwasserstoff und man

---

Gasstrome fortgeführt und lagert sich in einiger Entfernung von der Glühstelle an den kalt gebliebenen Theilen der Röhre als Metallspiegel ab; in unserem Falle bei der in der Fig. 19 dargestellten Anordnung an den Stellen *a*. Durch die Einwirkung der Flamme werden manche Glassorten **direct an der Glühstelle** so verändert, dass die Röhren dann ein gelbbraunes Ansehen bekommen, das mit Arsen gar nichts zu thun hat. Der Geübte wird durch ein solches Vorkommen nicht beirrt werden, der minder Erfahrene muss darauf aufmerksam gemacht werden.

[1]) Die Glühröhre macht man so lang, dass sich in derselben 4 bis 6 Spiegel nebeneinander darstellen lassen, die weit genug auseinander sind, damit man nach dem Zerschneiden der Röhre jeden der Spiegel bequem untersuchen kann. In der Fig. 19 sind, damit die Zeichnung nicht zu breit ausfalle, nur drei Verengerungen der Glühröhre für 3 Spiegel angedeutet.

erhält dann beim Anzünden am Ende der Glühröhre eine bläulichweisse Flamme. Drückt man diese Flamme mit einem glasirten Porcellanplättchen oder mit der inneren Fläche einer kleinen glasirten Abdampfschale aus Porcellan nieder, so wird der Luftzutritt zu dem entweichenden Gas beschränkt, von dem Arsenwasserstoff verbrennt nur der Wasserstoff, während sich das Arsen als zusammenhängender, metallisch glänzender brauner Fleck auf der Porcellanglasur abscheidet. Solche Arsenflecken erhält man natürlich immer leicht und von grösserer Intensität, wenn man das arsenwasserstoffhaltige Gas nicht glüht, also den Brenner von der Glühröhre entfernt, das aus der Mündung der Glühröhre entweichende Gas anzündet und die Flamme mit einem glasirten Porcellanschälchen niederdrückt; ist das Gas reich an Arsenwasserstoff, so erscheinen die auf dem Porcellan entstehenden Arsenflecken nur an der Peripherie spiegelnd, in der Mitte sehen sie matt, wie berusst aus von der grossen Menge des abgelagerten Arsens. Es ist recht zweckmässig, wenn die vorhandene Arsenmenge dies erlaubt, neben mehreren Spiegeln (mindestens 4) sich auch einige Arsenflecken auf der Innenfläche kleiner Abdampfschälchen aus Porcellan herzustellen, weil sich diese Flecken für einzelne weiter vorzunehmende Reactionen eben so gut eignen, wie die in den Röhren befindlichen Spiegel.

Wenn man sich eine genügende Anzahl von Arsenspiegeln in der Glühröhre und von Arsenflecken in Porcellanschälchen dargestellt hat, so leitet man schliesslich noch die charakteristische Reaction des Arsenwasserstoffes gegen salpetersaures Silber ein. Die Flammen unter der Glühröhre werden verlöscht und nachdem diese etwas abgekühlt ist, dreht man sie im Korke der Röhre *B* so um, dass die Mündung des umgebogenen Theiles nach abwärts gekehrt ist; diese Mündung wird in ein Bechergläschen getaucht, das eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber enthält, so dass nun das Gas seinen Weg durch diese Lösung nehmen muss, bevor es in die atmosphärische Luft entweicht. Der Arsenwasserstoff wird durch salpetersaures Silber zersetzt;[1] es scheidet sich metallisches Silber als schwarzgrauer Niederschlag aus und arsenige Säure geht in Lösung; die letztere kann, da freie Salpetersäure vorhanden ist, mit dem salpetersauren Silber der Lösung keine sichtbare Reaction geben; wenn man aber das ausgeschiedene metallische Silber abfiltrirt und das klare Filtrat mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit vorsichtig neutralisirt, indem man die letztere tropfenweise zusetzt, so

[1] Die Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,HNO_3 + 12\,Ag.$$

Die Producte der Zersetzung sind demnach Arsenigsäureanhydrid, Silber und freie Salpetersäure, welche letztere sich mit Lakmuspapier nach beendeter Reaction nachweisen lässt; vor der Einwirkung des Arsenwasserstoffes reagirt die Silberlösung neutral.

sieht man alsbald einen gelben Niederschlag von arseniksaurem Silber entstehen. Der Zusatz von Ammoniak muss deshalb mit Vorsicht geschehen, weil das arseniksaure Silber im Ueberschusse des Ammoniaks löslich ist und der gelbe Niederschlag gar nicht sichtbar wird, wenn man von vornherein zu viel Ammoniak zusetzt.

Wenn in dem Untersuchungsobjecte nur sehr geringe Spuren von Arsen enthalten sind, oder wenn dieses ganz fehlt, so wird man nach dem Eintragen der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat die Gasentwicklung nicht auffallend erhöht finden, und es wird nach einigen Minuten noch kein Spiegel hinter der Glühstelle wahrzunehmen sein. Auch in diesem Falle trägt man die Flüssigkeit nicht auf einmal ein, sondern nach und nach in mehreren Portionen und setzt das Glühen ungefähr 1 Stunde lang fort, indem man von Zeit zu Zeit die Röhre neben den Glühstellen genau betrachtet[1], und wenn die Gasentwicklung zu schwach geworden ist, dieselbe dadurch verstärkt, dass man verdünnte Schwefelsäure durch das Trichterrohr in das Entwicklungsgefäss eingiesst. Sieht man nach geraumer Zeit einen schwachen Spiegel, so sucht man sich nach und nach durch Glühen an verschiedenen Stellen der Röhre mehrere Spiegel herzustellen; die Darstellung von Arsenflecken in Schälchen, sowie die Reaction des Gases gegen salpetersaures Silber wird in solchen Fällen wegzulassen sein, man wird sich bestreben müssen, die geringfügige Menge des vorhandenen Arsens auf einige Spiegel zu concentriren, an denen dann noch der Beweis geführt werden muss, dass sie wirklich Arsenspiegel sind. Ist nach einstündigem Glühen in der Glühröhre kein Spiegel entstanden, so kann man die Operation anstandslos unterbrechen, es ist dann Arsen in dem Untersuchungsobjecte nicht enthalten.

Die mit dem Marsh'schen Apparate erhaltenen Metallspiegel und Metallflecken sind nun noch einigen charakteristischen Reactionen zu unterziehen, durch welche über allen Zweifel festgestellt wird, dass dieselben von metallischem Arsen herrühren, dass sie also Arsenspiegel, resp. Arsenflecken sind.[2]

---

[1]) Am besten entdeckt man selbst den leisesten Hauch eines Arsenspiegels in der Glühröhre, wenn man die Lampe von der Röhre entfernt, hinter die Glühstelle und deren Nachbarschaft ein weisses Papier hält und nun die Röhre bei gutem Lichte betrachtet.

[2]) Dieser Nachweis ist in Rücksicht darauf zu führen, dass die Antimonverbindungen im Marsh'schen Apparate auch Metallspiegel liefern, deren Aeusseres jenem der Arsenspiegel sehr ähnlich ist. Wenn man die sämmtlichen Vorarbeiten vor der Anwendung des Marsh-schen Apparates genau so ausgeführt hat, wie dies beschrieben wurde, so ist eine Verwechslung des Antimons mit dem Arsen wohl von vornherein ausgeschlossen, weil nach der Oxydation mit schmelzendem Natronsalpeter das Antimon als unlösliches antimonsaures Natron

Die Arsenspiegel zeigen folgendes Verhalten:

1. In sehr dünner Schichte sind sie braun und durchscheinend, in dickeren Schichten braunschwarz, undurchsichtig, lebhaft glänzend; sie sind leicht flüchtig und lassen sich daher in der Röhre durch Erhitzen leicht von einer Stelle zur andern treiben; sind die Spiegel dünn, dann wird, wenn die Röhre an beiden Enden offen ist, durch die zutretende Luft das Arsen beim Erhitzen bald oxydirt und man erhält nach 2- bis 3maligem Verdampfen des Spiegels ein weisses Sublimat von Arsenigsäureanhydrid. — Die Antimonspiegel sind dunkelgrau, fast schwarz, lebhaft glänzend, schwer flüchtig.

2. Da das Arsen ziemlich leicht flüchtig ist, so wird dasselbe, wie es bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffes im Glührohre entsteht, als Dampf von dem Gasstrome eine kleine Strecke fortgeführt und lagert sich neben der Glühstelle (in der Richtung des Gasstromes) ab. Der Antimonwasserstoff ist viel leichter zersetzlich als der Arsenwasserstoff, deshalb scheidet sich das Antimon zu beiden Seiten der geglühten Stelle ab.

3. Wenn ein Arsenspiegel durch Erhitzen der Röhre verdampft wird, so verbreiten die Dämpfe einen höchst intensiven, charakteristischen, an Knoblauch erinnernden Geruch (arsenikalischen Geruch); beim Verdampfen des Antimonspiegels ist kein Geruch wahrzunehmen. Man prüft den Spiegel in dieser Richtung am besten so, dass man das Glührohr knapp neben dem Spiegel abschneidet, die den Spiegel enthaltende Stelle über der Lampe erhitzt und dann noch heiss zur Nase führt; die minimalsten Mengen von Arsen verrathen sich dann durch den Geruch.

4. Der Arsenspiegel löst sich in einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natron leicht und vollständig auf, während der Antimonspiegel in dieser Flüssigkeit unlöslich ist. Man prüft die Löslichkeit entweder an einem auf Porcellan befindlichen Flecken, indem man denselben mit der Auflösung des unterchlorigsauren Natrons betupft oder indem man den in der Röhre befindlichen Spiegel in eine mit dieser Lösung gefüllte Eprouvette taucht.

5. Schwefelwasserstoff verwandelt in der Wärme den Arsenspiegel in Schwefelarsen, welches hellgelb ist und durch Chlorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird. Antimon geht durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff in der Wärme in rothgelbes Schwefelantimon über, das schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorwasserstoffgas zum Verschwinden gebracht wird, indem Schwefelwasserstoff und Chlorantimon entstehen. Diese Reactionen führt man in folgender

---

zurückbleibt und nur die wässerige Lösung zur Prüfung im Marsh-schen Apparate gelangt. Nichtsdestoweniger wird die Prüfung der erhaltenen Arsenspiegel doch vom Gerichte verlangt und sie muss deshalb in allen Fällen ausgeführt werden.

Weise aus: Das den Spiegel enthaltende Röhrenstück wird durch ein Kautschukrohr mit einem continuirlichen Schwefelwasserstoffapparate verbunden und nun durch einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff zunächst die Luft verdrängt, hierauf verschliesst man das offene Ende des Rohres mit einem kleinen Kork oder durch Aufpressen des Zeigefingers[1]), hält die Stelle. an der sich der Spiegel befindet, über eine kleine Flamme und dreht langsam herum, so dass alle Stellen des Spiegels erwärmt werden. Man wählt zweckmässig für diesen Versuch einen recht dünnen Metallspiegel aus, derselbe ist in 1—2 Minuten in das Sulfid umgewandelt; wenn das letztere erfolgt ist, dann lässt man erkalten und behandelt nun das Sulfid mit Chlorwasserstoffgas; zu diesem Zwecke bringt man in eine Eprouvette einige Stücke Steinsalz[2]), giesst auf dasselbe wenige Kubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure, setzt dann auf die Mündung einen Kork mit rechtwinklig gebogenem Glasrohr und verbindet dieses durch eine Kautschukröhre mit dem das Sulfid enthaltenden Rohre, so dass nunmehr durch das letztere der in der Eprouvette entwickelte Chlorwasserstoff streichen kann. Wie schon erwähnt. bleibt das gelbe Schwefelarsen bei dieser Behandlung intact, während das rothe Schwefelantimon verschwindet.

Wenn aus dem Untersuchungsobjecte eine grössere Anzahl von Arsenspiegeln und Arsenflecken dargestellt werden konnten. so werden nach Ausführung der soeben besprochenen Reactionen noch Spiegel übrig geblieben sein, die man dem Gerichte als Beweismittel einhändigen kann.

Quantitative Bestimmungen des Arsens. Ist die Anwesenheit des Arsens mit Hilfe des Marsh'schen Apparates qualitativ nachgewiesen und hat sich überdies durch das Auftreten intensiver Arsenspiegel gezeigt, dass die Menge des Arsens für eine quantitative Bestimmung genügend gross ist, so geht man an die Verarbeitung der für diesen Zweck reservirten Lösung (siehe Seite 252); sollten jedoch nur sehr geringe Spuren von Arsen vorhanden sein, so wird man eine quantitative Bestimmung nicht ausführen, sondern vielmehr die zweite Hälfte der arsenhaltigen Lösung ***K*** nach entsprechender Behandlung mit Schwefelsäure zur Darstellung von Arsenspiegeln im Marsh'schen Apparate verwenden.

---

[1]) Wenn man das Erhitzen des Spiegels bei offener Röhre vornimmt, während man Schwefelwasserstoff durchleitet, so geht viel Schwefelarsen verloren, selbst wenn der Gasstrom sehr langsam ist; das Schwefelarsen ist leicht flüchtig und wird eben von dem Schwefelwasserstoff, der die Röhre passirt, fortgerissen.

[2]) Gepulvertes Kochsalz eignet sich für den vorliegenden Zweck nicht, weil dasselbe beim Uebergiessen mit Schwefelsäure zu stark schäumt, es könnte leicht geschehen, dass die Masse überschäumt und in die Röhre gelangt, welche das Sulfid enthält, dadurch würde der Versuch unfehlbar verdorben werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen sind zwei Methoden im Gebrauche, welche beide, wenn die Arsenmenge nicht allzu gering ist, recht gute Resultate geben; nach der einen Methode (α) wird das Arsen als dreifach Schwefelarsen, nach der anderen (β) als arsensaures Ammonium-Magnesium gewogen.

α) Die Lösung wird vorsichtig in einem bedeckten Glase mit Salzsäure versetzt, bis sie nicht mehr braust und bis stark saure Reaction eingetreten ist, dann wird erwärmt, um Kohlensäure und salpetrige Säure vollständig auszutreiben, hierauf verdünnt und in die noch warme Flüssigkeit langsam Schwefelwasserstoff eingeleitet, womit man so lange fortfährt, bis die Flüssigkeit ganz erkaltet und mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt ist. Der Schwefelwasserstoff reducirt allmälig die Arsensäure zu arseniger Säure und es scheidet sich ein Gemenge von dreifach Schwefelarsen und Schwefel ab (siehe Seite 217). Nach zwölfstündigem Stehen leitet man nochmals Schwefelwasserstoff ein, erwärmt dann zur besseren Abscheidung des Niederschlages und bringt denselben auf ein getrocknetes und gewogenes Glaswollfilter, auf dem man ihn mit Wasser, dem man etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt hat, gut auswäscht, worauf das Filter sammt dem Inhalt bei 100° getrocknet wird. Der Niederschlag auf dem Glaswollfilter ist ein Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel; es muss aus demselben der Schwefel entfernt werden, damit nur das dreifache Schwefelarsen zur Wägung gelange. Zu diesem Zwecke wird, wenn der Niederschlag dem Ansehen nach trocken geworden ist, das Filter aus dem Trockenkasten genommen und nach dem Abkühlen an der untern engen Mündung entweder mittelst eines kleinen Korkes oder mittelst eines Kautschukröhrchens und Glasstöpsels verschlossen und der Inhalt des Filters mit reinem, frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff bedeckt; nachdem man den Stöpsel des Filters aufgesetzt, lässt man etwa 10 Minuten lang stehen, während welcher Zeit sich der Schwefel vollkommen löst, hierauf öffnet man die untere Mündung, lässt den Schwefelkohlenstoff abfliessen, wäscht noch zweimal mit frischem Schwefelkohlenstoff, sodann zwei- bis dreimal mit Aether nach, um den Schwefelkohlenstoff zu verdrängen, trocknet dann das Filter bis zum constanten Gewichte und wägt. Die Gewichtszunahme des Filters entspricht dem darin enthaltenen Schwefelarsen; für je 246 Gewichtstheile des letzteren hat man 150 Gewichtstheile Arsen zu rechnen ($As_2S_3 : As_2$).

β) Wenn das Arsen als arsensaures Ammon-Magnesium bestimmt werden soll, so wird die Lösung, wie früher unter α) angegeben, durch Ansäuern mit Salzsäure und Erwärmen von Kohlensäure und salpetriger Säure befreit, nach dem Erkalten mit Ammoniak alkalisch gemacht, dann mit Magnesiummixtur und einem bedeutenden Ueberschusse von Ammoniak versetzt, worauf sie 24 Stunden lang ruhig stehen bleibt; der nach dieser

Zeit abgeschiedene krystallinische Niederschlag wird auf einem getrockneten, gewogenen Glaswollfilter gesammelt, mit einer Mischung von 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen, bei 110⁰ getrocknet und gewogen. Dem trockenen Niederschlag kommt die Zusammensetzung AsO_4MgNH_4 zu und man hat demnach für je 181 Gewichtstheile desselben 75 Gewichtstheile Arsen zu rechnen ($AsO_4MgNH_4 : As$).

Nachweis von Antimon und Zinn. Der nach dem Schmelzen mit Soda und Natronsalpeter und Behandeln der Schmelze mit Wasser erhaltene unlösliche Rückstand *L* (siehe Seite 251) wird, nachdem er mit Wasser und hierauf mit weingeisthaltigem Wasser gut gewaschen ist, sammt dem Filter in einen Porcellantiegel gebracht und dort anfangs gelinder, dann successive gesteigerter Hitze ausgesetzt, bis das Filter vollkommen eingeäschert ist. Um das nun zurückgebliebene Zinnoxyd, resp. antimonsaure Natron zu reduciren, bringt man in den Tiegel eine entsprechende Menge von Cyankalium, erhitzt dasselbe zum Schmelzen und erhält durch einige Minuten im Schmelzen, worauf man erkalten lässt. Die reducirten Metalle Zinn und Antimon haben sich am Boden des Tiegels als Kügelchen abgeschieden, welche durch Behandeln mit Wasser getrennt werden können; deshalb wird nach dem Erkalten der Tiegel mit Wasser angefüllt und durch Umrühren mit einem Glasstabe die Lösung der Salzmasse beschleunigt. Ist die Lösung erfolgt, so giesst man die klare Flüssigkeit nach kurzem Absetzenlassen vom Bodensatze ab und wäscht den letzteren durch Decantation mit destillirtem Wasser gut aus, spült dann ein- bis zweimal mit etwas Alkohol ab, um das Trocknen zu erleichtern und wägt die Metallkügelchen auf einem tarirten Uhrglase oder in einem tarirten Tiegel. Einen kleinen Theil dieser Metallkügelchen kann man dem Gerichte als Beweismittel vorlegen, den Rest verwendet man für Reactionen. Man bringt das reducirte Metall in ein kleines Kochfläschchen oder in ein Bechergläschen, giesst mässig verdünnte Salzsäure darauf und erwärmt auf dem Wasserbade; löst sich das Metall darin vollständig unter Gasentwicklung auf, so ist es Zinn und die Lösung enthält Zinnchlorür. Diese Lösung zeigt die auf Seite 227 und 228 angeführten Reactionen der Zinnoxydulsalze. Löst sich das Metall gar nicht oder nur unvollständig in Salzsäure auf, so ist die abgegossene Flüssigkeit auf Zinn zu prüfen, das unlöslich gebliebene Metall mit Wasser zu waschen und auf Antimon zu untersuchen. Man giesst auf das Metall etwas concentrirte Salzsäure erwärmt und setzt einen Tropfen concentrirte Salpetersäure zu; alsbald tritt lebhafte Reaction, Gasentwicklung ein und das Metall wird allmälig gelöst: wenn die Reaction aufgehört hat, setzt man wieder einen Tropfen Salpetersäure zu und wiederholt dies so oft, bis das Metall vollständig gelöst ist, darauf erwärmt man noch so lange bis der Geruch nach freiem Chlor und nach Untersalpetersäure verschwunden ist und nun kann man mit der Lösung, welche das

Antimon als Chlorid enthält, die auf Seite 222, 224 und 225 angeführten Reactionen vornehmen. Von den im Marsh'schen Apparate hergestellten Antimonspiegeln, die auf ihr Verhalten beim Erhitzen, gegen unterchlorigsaures Natron, ferner gegen Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff zu prüfen sind, wird man dem Gerichte einen vorlegen.

Nachweis von Baryum. Die Flüssigkeit ***D***, welche als Filtrat (und Waschwasser) nach Abscheidung der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle erhalten wurde, ist noch auf Baryum, Chrom und Zink zu prüfen. Wenn diese Flüssigkeit durch die Waschwässer sehr verdünnt sein sollte, so wird sie vor der weiteren Verarbeitung auf dem Wasserbade concentrirt, hierauf versetzt man eine Probe derselben (welche, wenn sie nicht ganz klar sein sollte, zuvor filtrirt werden muss) mit verdünnter Schwefelsäure und lässt sie einige Stunden ruhig stehen; hat sich nach dieser Zeit kein Niederschlag abgeschieden, so enthält die Lösung keinerlei Baryumverbindung und man kann sofort zur Prüfung auf Zink und Chrom übergehen; erzeugt dagegen verdünnte Schwefelsäure einen Niederschlag, so ist die gesammte Flüssigkeit ***D*** mit verdünnter Schwefelsäure auszufällen[1]), der Niederschlag ist durch Decantation mit etwas Salzsäure und heissem Wasser zu waschen, auf einem Filter zu sammeln und nach dem Trocknen in einem gewogenen Tiegel zu glühen, worauf man durch Wägung das Gewicht des schwefelsauren Baryts ermittelt. Für je 233 Gewichtstheile des schwefelsauren Baryts hat man 137 Gewichtstheile Baryum zu rechnen ($BaSO_4 : Ba$). Mit dem schwefelsauren Baryt sind nach der Wägung noch die charakteristischen Baryumreactionen vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wird derselbe mit dem doppelten Gewichte von kohlensaurem Natronkali[2]) gemengt und dieses Gemenge in einem Platintiegel vor der Glasbläserlampe oder in einer andern genügend heissen Flamme geschmolzen und so lange im Schmelzen erhalten, bis die Masse ruhig fliesst, bis die Gasentwicklung aufgehört hat; hierauf lässt man erkalten, übergiesst die Schmelze mit Wasser, bringt den sich abscheidenden, unlöslichen kohlensauren Baryt auf's Filter und wäscht ihn so lange mit Wasser aus, bis das Filtrat keine Reaction mehr auf Schwefelsäure zeigt, dann spült man den Niederschlag mit Wasser in ein Bechergläschen, löst

[1]) Vor der Fällung durch Schwefelsäure wird die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und erst dann wird die Schwefelsäure zugesetzt; aus der heissen Flüssigkeit scheidet sich der schwefelsaure Baryt nämlich viel grobkörniger ab und lässt sich in Folge dessen leichter filtriren. Die Filtration darf erst beginnen, nachdem der Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hat, sonst geht dieser durch's Filter; das Waschen geschieht durch Decantation unter Anwendung von etwas Salzsäure und siedendem Wasser.

[2]) Kohlensaures Natronkali ist vorzuziehen, weil es leichter schmilzt; man reicht bei seiner Anwendung mit einem gewöhnlichen Brenner aus.

ihn unter tropfenweisem Zusatz von Salzsäure auf und nimmt mit der nöthigenfalls filtrirten Lösung die auf Seite 236 und 237 aufgezählten Reactionen vor.

Nachweis des Chroms. Die Flüssigkeit ***E***, oder wenn dieselbe eine Baryumverbindung enthielt, das nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts resultirende Filtrat sammt den Waschwässern wird auf ein kleines Volumen verdampft und dann in zwei gleiche Theile getheilt, von denen man einen zur Prüfung auf Chrom, den zweiten zur Prüfung auf Zink verwendet. Die für den Nachweis des Chroms bestimmte Hälfte wird in einer möglichst kleinen Porcellanschale auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand wird mit Kali- oder Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, wieder eingetrocknet und nun entweder in derselben Schale oder in einem geräumigen Porcellantiegel, in welchen man den Abdampfrückstand überträgt, einer allmälig zur Gluth gesteigerten Hitze so lange ausgesetzt, bis alle organische Substanz verbrannt ist. Der Glührückstand ist mit Natronsalpeter in kleinen Portionen zu versetzen und weiter zu erhitzen, bis der Salpeter geschmolzen und noch unverbrannte Kohle sowie das vorhandene Chromoxyd vollständig oxydirt hat, also bis die Masse ruhig fliesst und eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe nach dem Erkalten nicht mehr braun aussieht; dann lässt man erkalten und übergiesst die erstarrte Masse mit Wasser. Ist Chrom zugegen, so hat sich chromsaures Salz gebildet, die Schmelze, sowie deren wässerige Lösung haben dann deutlich citronengelbe Farbe; die Lösung wird filtrirt, ein Theil des Filtrates wird mit Essigsäure schwach angesäuert und darauf mit essigsaurem Blei versetzt, worauf bei Anwesenheit von Chromsäure ein gelber Niederschlag von chromsaurem Blei entsteht; ein anderer Theil des Filtrates wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure versetzt; bei Gegenwart von Chromsäure tritt Reduction ein und die Flüssigkeit nimmt von dem dabei entstandenen schwefelsauren Chromoxyd eine grüne Farbe an; in dieser Flüssigkeit können nun weiters die auf Seite 232 und 233 angeführten Reactionen auf Chromoxyd vorgenommen werden. — Sollte eine quantitative Bestimmung des Chroms erforderlich sein, so müsste man die wässerige Lösung der mit Salpeter bereiteten Schmelze in zwei gleiche Theile theilen, eine Hälfte für den qualitativen Nachweis und die zweite Hälfte für die quantitative Bestimmung verwenden. Die letztere wird so ausgeführt, dass man nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch schweflige Säure reducirt, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, mit Ammoniak schwach übersättigt, den Ueberschuss des Ammoniaks durch Kochen vertreibt und das abgeschiedene Chromoxydhydrat durch Decantation mit heissem Wasser gut wäscht, worauf es auf einem Filter gesammelt und in einem gewogenen Platintiegel geglüht wird. Nach dem Glühen bleibt Chromoxyd (Cr_2O_3) zurück, dessen Menge durch Wägen bestimmt wird.

Nachweis des Zinks. Die zur Auffindung des Zinks bestimmte Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, dann mit Schwefelammonium so lange versetzt, bis ein neuer Zusatz desselben keinen Niederschlag mehr erzeugt und hierauf mit Essigsäure angesäuert. Durch Ammoniak und Schwefelammonium werden gefällt: Schwefelzink, Schwefeleisen, die phosphorsauren Salze des Kalks und der Magnesia [1]), ferner, wenn nicht zu viel organische Substanz in der Lösung ist, auch Chromoxydhydrat. Der Zusatz von Essigsäure bringt die Phosphate und das Chromoxyd vollständig, das Schwefeleisen theilweise in Lösung, während das Schwefelzink ungelöst bleibt. Nach dem Zusatz der Essigsäure bleibt die Flüssigkeit ungefähr 12 Stunden stehen, damit sich der Niederschlag gut absetze, dann wird filtrirt und der Niederschlag auf dem Filter mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Dieser Niederschlag, welcher alles vorhandene Zink als Schwefelzink und ausser diesem meistens etwas Schwefeleisen, sowie den von der Zersetzung des überschüssigen Schwefelammoniums herrührenden Schwefel enthält, wird in einem offenen Porcellantiegel bei Luftzutritt anfangs gelinde, später stark erhitzt, bis das Filter eingeäschert ist. Der Glührückstand enthält das Zink, wenn solches vorhanden ist, als Zinkoxyd und Schwefelzink, ferner etwas Eisenoxyd; um das Eisen abzuscheiden, löst man den erkalteten Glührückstand in Salzsäure, verdampft auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen, um den Ueberschuss der Salzsäure zu entfernen, verdünnt dann mit Wasser, neutralisirt mit verdünnter Kalilauge oder Natronlauge bis zum Auftreten einer bleibenden schwachen Trübung (wobei, wenn nennenswerthe Mengen von Eisen vorhanden sind, die Flüssigkeit sich dunkel braunroth färbt), setzt eine concentrirte Lösung von essigsaurem Natron zu und erhitzt bis zum Kochen. Wenn die Flüssigkeit einigemale aufgekocht hat, entfernt man sie vom Feuer und lässt erkalten; das sich rasch abscheidende basische Eisensalz wird von der darüber stehenden klaren Flüssigkeit durch Filtration getrennt und mit Wasser gewaschen, dem etwas essigsaures Natron zugesetzt ist. Filtrat und Waschwasser theilt man, nachdem sie gut gemischt sind, in zwei gleiche Theile für den qualitativen und quantitativen Nachweis des Zinks. Qualitativ wird das Zink durch folgende Reactionen in dieser Lösung nachgewiesen: Schwefelwasserstoff erzeugt einen weissen Niederschlag von Schwefelzink, ebenso verhält sich Schwefelammonium. Aetzkali, Aetznatron, sowie Ammoniak fällen, wenn sie in g e r i n g e r Menge zugesetzt werden, aus der Lösung weisses, voluminöses Zinkoxydhydrat, das im Ueberschusse dieser Fällungsmittel leicht löslich ist. Kohlensaures Natron, sowie kohlensaures Kali fällen basisch kohlensaures Zink als weissen Niederschlag. (Im Uebrigen siehe die Reactionen des Zinks auf Seite 230 und 231.)

[1]) Das Eisen und die Phosphate rühren von den Leichentheilen, Speiseresten etc. her.

Die für die quantitative Bestimmung des Zinks reservirte Lösung wird kochend heiss gemacht und dann mit einem kleinen Ueberschusse von kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag wird wiederholt mit kochend heissem Wasser durch Decantation gewaschen, auf einem Filter gesammelt und nach dem Trocknen in einem gewogenen Porcellantiegel bei Luftzutritt erhitzt; dabei ist zu beachten, dass anfangs, so lange das Filter noch nicht eingeäschert ist, die Temperatur möglichst niedrig zu halten ist, um Verluste an Zink zu vermeiden, dass man aber nach dem Verbrennen des Filters heftig glühen kann: nach dem Glühen hat man reines Zinkoxyd im Tiegel; dasselbe wird nach dem Erkalten gewogen und kann dem Gerichte vorgelegt werden.

Prüfung des unlöslichen Rückstandes ***B***. Der nach Behandlung des Untersuchungsobjectes mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bleibende unlösliche Rückstand ***B*** wird, wenn Leichentheile, Speisereste oder dergleichen vorlagen, in der Regel Fett, Cellulose oder andere organische Substanzen enthalten, die nicht in Lösung gebracht wurden; war eine Silberverbindung vorhanden, so wird das Silber vollständig als Chlorsilber in diesem Rückstande enthalten sein, ferner können in demselben schwefelsaures Blei und schwefelsaures Baryum vorkommen, welche aus anderen Blei-, resp. Baryumverbindungen entstehen, indem sich bei der Oxydation der Eiweisskörper aus deren Schwefel Schwefelsäure bildet. Der Rückstand wird vor Allem in einem geräumigen Porcellantiegel bei Zutritt der Luft erhitzt, um alles Organische zu verbrennen; ist viel Fett vorhanden, so muss diese Operation vorsichtig geleitet werden, man darf nicht gar zu stark erhitzen, weil sonst in Folge der heftigen Gasentwicklung die Masse herumgeschleudert wird, ferner empfiehlt es sich, von fettreichen Rückständen nur kleine Portionen auf einmal in den Tiegel einzutragen und erst dann eine neue Portion folgen zu lassen, wenn die frühere schon verkohlt ist, also keine Gase mehr entwickelt. Wenn bei diesem Verbrennen des Rückstandes ***B*** nichts übrig bleibt, so hat derselbe Blei, Baryum und Silber nicht enthalten, im entgegengesetzten Falle, wenn etwas Unverbrennliches bleibt, setzt man kohlensaures Natronkali zu und schmilzt mit demselben, wodurch die Sulphate des Bleis und Baryums in die Carbonate und das Chlorsilber in metallisches Silber verwandelt werden. Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser durch Decantation ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Schwefelsäure-, resp. Chlorreaction mehr gibt. Ist Silber zugegen, so wird man kleine Kügelchen desselben im Tiegel wahrnehmen, während die Carbonate des Bleis und Baryts weisse Niederschläge sind; man löst in mässig verdünnter Salpetersäure unter Anwendung von Wärme [1]) und

[1]) Ist Silber vorhanden, so entwickeln sich rothbraune Dämpfe, während kohlensaures Blei und kohlensaurer Baryt nur Kohlensäure entwickeln.

dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene ab, um die freie Salpetersäure zu vertreiben: der trockene Salzrückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung, wenn nöthig, filtrirt und das klare Filtrat für die Reactionen auf Silber, Blei und Baryum verwendet: die Reactionen auf Blei und Baryum sind in diesem Abschnitte bereits erörtert worden, die Reactionen auf Silber finden sich Seite 197 und 198. Handelt es sich um die quantitative Bestimmung des Silbers, so kann dieselbe auf maassanalitischem Wege nach einer der auf Seite 147, 148 und 149 angeführten Methoden vorgenommen werden oder man kann gewichtsanalytisch in folgender Weise vorgehen: Die verdünnte Lösung des salpetersauren Silbers wird mit etwas Salpetersäure angesäuert, zum Kochen erwärmt und dann mit Salzsäure gefällt, nach dem Absetzen wird filtrirt, der Niederschlag durch Decantiren mit heissem Wasser gewaschen, auf ein Filter gebracht, in dessen Spitze zusammengespült und dann in gelinder Wärme getrocknet. Den trockenen Niederschlag bringt man so vollständig als möglich vom Filter in einen gewogenen Porcellantiegel und erhitzt ihn dort, bis er geschmolzen ist, worauf man im Exsiccator erkalten lässt und wägt. Das Filter sammt den daran haftenden Partikelchen von Chlorsilber wird zusammengerollt und in der gewogenen Platindraht-Spirale verbrannt, wobei metallisches Silber zurückbleibt, das gewogen werden kann. Für 143·5 Gewichtstheile Chlorsilber sind 108 Gewichtstheile Silber in Rechnung zu bringen (Ag Cl : Ag).

Prüfung der Reagentien.

Es ist schon einmal (Seite 158 und 159) hervorgehoben worden, dass bei gerichtlichen Untersuchungen nur solche Reagentien verwendet werden dürfen, welche durch vorausgegangene Prüfung als rein, d. h. frei von denjenigen Substanzen befunden worden sind, die man in dem Untersuchungsobjecte nachweisen will. Das gilt natürlich auch für jene Reagentien, welche bei den Untersuchungen auf giftige Metallverbindungen zur Anwendung kommen und da ganz besonders deshalb, weil speciell eines der giftigen Metalle, nämlich das Arsen, in den käuflichen Reagentien sich sehr häufig spurenweise vorfindet. Die Prüfung der Reagentien muss mit aller erdenklichen Sorgfalt und mit den schärfsten Methoden durchgeführt werden, damit man auch noch die minimalsten Spuren der schädlichen Verunreinigungen entdecken könne, denn bei Untersuchungen grösserer Quantitäten von Organen etc., welche bedeutende Quantitäten von Reagentien erfordern, könnte sich, wenn diese Reagentien auch nur Spuren von einem giftigen Metalle, z. B. Arsen, enthalten, dessen Menge doch so anhäufen, dass sie eine ganz leicht nachweisbare wird.

Da die Untersuchung der Reagentien viel Zeit in Anspruch nimmt, so ist es für einen Chemiker, der öfter gerichtliche Untersuchungen vorzunehmen hat, gerathen, sich von den

gebräuchlichsten Reagentien einen grösseren Vorrath anzulegen und diesen ein für allemal zu prüfen: man wird zu diesen Prüfungen ziemlich grosse Quantitäten der einzelnen Reagentien verwenden müssen, jedenfalls nicht weniger, als bei der Untersuchung der Objecte zur Verwendung kommt. Sind die Vorräthe einmal gründlich geprüft, so hat man nur nöthig, dieselben von einer Untersuchung zur andern unter sicherem Verschlusse aufzubewahren, man erspart dann, vor jeder Untersuchung jedes Reagens auf's neue zu prüfen.

Die Prüfung auf Arsen geschieht durchwegs im Marsh-schen Apparate, die Prüfung auf die anderen giftigen Metalle in der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff (I. und II. Gruppe), in der alkalischen (ammoniakalischen Lösung) mit Schwefelammonium III. Gruppe, endlich in der sauren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (auf Baryum).

Zink und Schwefelsäure. Die Grundlage für die Prüfung aut Arsen bilden Zink und Schwefelsäure, denn mit diesen beiden Substanzen wird der Marsh'sche Apparat beschickt, in welchem die Untersuchung aller anderen Reagentien auf Arsen stattfindet. Die Schwefelsäure wird vor dem Eintragen in den Apparat mit dem 3- bis 4fachen Volumen Wasser verdünnt und diese Mischung erst nach dem Erkalten verwendet. Wenn die beiden Reagentien vollkommen tadellos sind, so darf sich, nachdem man das aus ihnen entwickelte Gas (bei mässigem Gasstrome) eine volle Stunde lang geglüht hat, in der Glühröhre auch nicht der leiseste Anflug eines Metallspiegels zeigen. Auf andere giftige Metalle prüft man die stark verdünnte Schwefelsäure einerseits mit Schwefelwasserstoffwasser, anderseits nach dem Neutralisiren durch Ammoniak mit Schwefelammonium.

Salzsäure. Diese kann im verdünnten Zustande direct ohne weitere Vorbereitung im Marsh'schen Apparate geprüft werden. Die Untersuchung auf andere giftige Metalle geschieht in der stark verdünnten Säure mit Schwefelwasserstoff, dann in der mit Ammoniak neutralisirten Säure durch Zusatz von Schwefelammonium, endlich mit verdünnter Schwefelsäure auf Baryum.

Chlorsaures Kalium. Zur Prüfung im Marsh'schen Apparate wird dieses Reagens vorbereitet, indem man es durch reine Salzsäure zersetzt: es wird in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach und nach so lange mit Salzsäure versetzt, bis sich kein Chlor mehr entwickelt, wenn alles freie Chlor vertrieben ist, wird die rückständige Masse in Wasser gelöst und die Lösung in den Apparat eingetragen. Die wässerige Lösung des Salzes kann direct mit Schwefelammoninm auf Metalle der III. Gruppe, mit verdünnter Schwefelsäure auf Baryum, und nach dem Ansäuern durch verdünnter Salzsäure mit Schwefelwasserstoff auf Metalle der I. und II. Grnppe geprüft werden.

Salpetersäure. Von der zu prüfenden Säure wird eine grössere Menge (50 bis 100 Cbcm.) in einer Porcellanschale auf

dem Wasserbade verdampft; die trockene Schale wird dann mit heissem destillirtem Wasser ausgespült, das die etwa vorhandenen Metallverbindungen löst. Die Untersuchung dieses Spülwassers im Marsh'schen Apparat, mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und verdünnter Schwefelsäure geschieht so, wie schon angegeben.

Kohlensaures Natron. Dasselbe wird für den Marsh'schen Apparat durch Auflösen in Wasser und Neutralisiren mit reiner Schwefelsäure vorbereitet; zur Prüfung mit Schwefelammonium eignet sich die wässerige Lösung, zur Prüfung mit Schwefelwasserstoff wird diese Lösung vorher mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert.

Salpetersaures Natron. Für die Probe im Marsh'schen Apparat wird das Salz in einer Porcellanschale mit concentrirter Schwefelsäure, die man im Ueberschusse zusetzt, zuerst auf dem Wasserbade, dann über freiem Feuer so lange erwärmt, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist; hierauf wird die rückständige Masse in Wasser gelöst und diese Lösung ist nun zur Prüfung geeignet. Zur Prüfung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und verdünnter Schwefelsäure ist die wässerige Lösung direct brauchbar.

Ammoniak. 50 bis 100 Cbcm. der zu prüfenden Ammoniakflüssigkeit werden in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade verdampft, die Schale wird dann mit heissem Wasser und einigen Tropfen reiner Salzsäure ausgespült und die so erhaltene Flüssigkeit im Marsh'schen Apparate, mit Schwefelwasserstoff, ferner mit Ammoniak und Schwefelammonium geprüft.

Schwefelammonium. Dieses bereitet man durch Einleiten von reinem, gewaschenem Schwefelwasserstoffgas in Ammoniakflüssigkeit, welche sich bei der Prüfung als rein erwiesen hat, u. zw. wird das Gas bis zur Sättigung eingeleitet.

Schwefelwasserstoff. Das Schwefelwasserstoffgas wird gewöhnlich aus Schwefeleisen und verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entwickelt; die Säuren, welche man dazu verwendet, müssen arsenfrei sein, und das Schwefeleisen muss aus arsenfreiem Materiale, also aus Eisenblech und Schwefelblumen hergestellt sein, welche letzteren mit ammoniakhaltigem Wasser digerirt und dann sehr gut gewaschen sind. In früherer Zeit hielt man es für ganz unbedenklich, aus rohem Schwefeleisen und roher Schwefelsäure oder Salzsäure den Schwefelwasserstoff für gerichtlich-chemische Analysen darzustellen, obwohl man wusste, dass diese Materialien in der Regel arsenhaltig sind; man war eben der Meinung, dass sich aus diesen Substanzen ein arsenhaltiges Gas nicht entwickeln könne. Durch die Untersuchungen von Myers und von R. Otto ist aber festgestellt, dass sowohl arsenhaltiges Schwefeleisen, als arsenhaltige Säure zur Bildung von Arsenwasserstoff Veranlassung gegeben und dass somit in dem entwickelten Schwefelwasserstoff grössere oder

geringere Spuren von Arsenwasserstoff enthalten sind, welche, wenn sie in die zu fällende Flüssigkeit gelangen, zur Bildung von arsenhaltigen Niederschlägen Veranlassung geben können. Es ist daher bei Anwendung von arsenhaltigen Materialien zur Erzeugung des Schwefelwasserstoffes grobe Täuschung möglich, darin bestehend, dass man in einem ursprünglich arsenfreien Objecte Arsen findet, weil man es durch die unreinen Reagentien hineingebracht hat.

Um dieser Calamität gründlich auszuweichen, ist vorgeschlagen worden, den Schwefelwasserstoff aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum und Salzsäure zu entwickeln; das Schwefelcalcium erhält man durch Glühen von Gyps mit Kohle, das Schwefelbaryum durch Glühen von Schwerspath mit Kohle. Diese Art, Schwefelwasserstoff zu bereiten, bietet die Garantie für ein arsenfreies Gas, hat aber vor Allem die grosse Unbequemlichkeit, dass der Entwicklungsapparat viel Aufsicht braucht und dass ein beliebig zu regulirender Gasstrom nicht hergestellt werden kann. Indessen müssen bei gerichtlichen Untersuchungen die Rücksichten auf Sicherheit und Exactheit des Experimentes obenan stehen, jene auf Bequemlichkeit müssen weichen.

Nach meinen Erfahrungen gelingt es, aus Eisenblech und gewaschenem sicilianischen Schwefel ein Schwefeleisen herzustellen, welches, wenn es noch einmal unter Zusatz von gewaschenem Schwefel umgeschmolzen wird, fast gar kein metallisches Eisen enthält und mit arsenfreier Säure behandelt, ein absolut arsenfreies Schwefelwasserstoffgas liefert. Um das Schwefelwasserstoffgas auf einen Arsengehalt zu prüfen, verfährt man in folgender Weise: Das durch Wasser gewaschene Gas wird durch eine geräumige mit concentrirter Natronlauge zum Theile gefüllte Waschflasche und aus dieser in ein Kölbchen geleitet, welches concentrirte, arsenfreie Salpetersäure enthält.[1] Nachdem durch einige Stunden ein mässiger Gasstrom in dieser Weise in die Salpetersäure eingeleitet ist, verdampft man diese auf dem Wasserbade zur Trockene; war das Gas arsenhaltig, so ist es durch die Salpetersäure zersetzt und das Arsen in Arsensäure übergeführt worden, wenn man also die Schale nach dem Verdampfen mit heissem Wasser ausspült und die dadurch erhaltene Flüssigkeit im Marsh'schen Apparate prüft, so wird man erfahren, ob das Gas arsenhaltig oder arsenfrei ist. Bei dieser Prüfung des Schwefelwasserstoffes müssen bedeutende Mengen desselben verwendet werden; man darf sich keineswegs damit begnügen, den Versuch nur kurze Zeit andauern zu lassen, sonst könnte man Spuren von Arsen übersehen, die bei dem grossen Volumen des Gases, das man zur Ausfällung braucht, noch von Bedeutung sind.

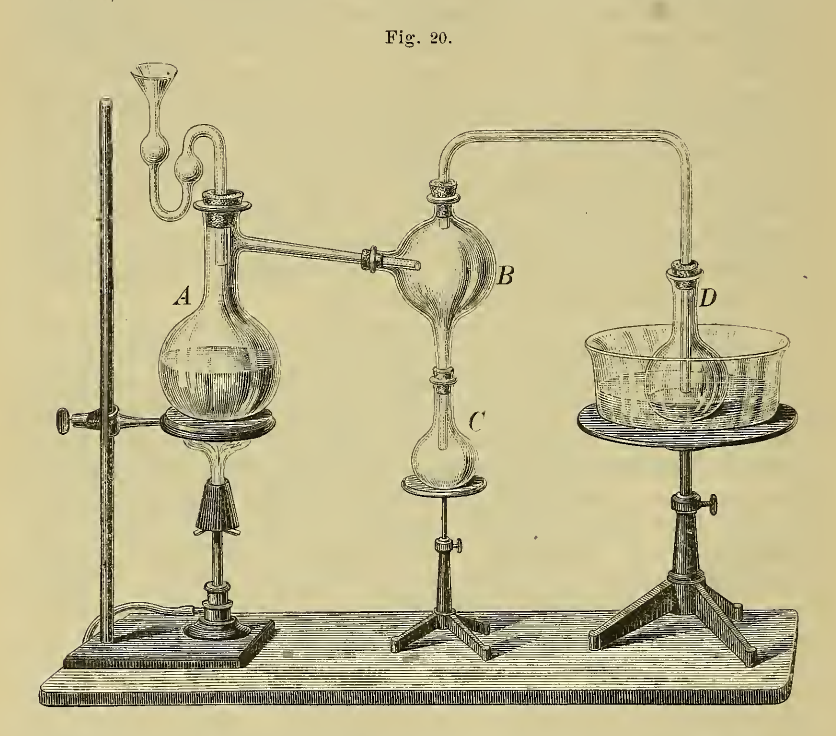
---

[1] Das Kölbchen wird während der ganzen Dauer des Durchleitens auf einem Wasserbade erwärmt.

Methode von Schneider zur Abscheidung des Arsens.

Eine sehr gute und expeditive Methode zur Abscheidung des Arsens aus Leichentheilen, Speiseresten u. dgl. ist von F. C. Schneider[1]) angegeben worden; dieselbe beruht darauf, dass arsenige Säure durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in Chlorarsen verwandelt wird, welches letztere leicht flüchtig ist und deshalb durch Destillation von anderen, nicht leicht flüchtigen Stoffen getrennt werden kann. Der Apparat, dessen man sich bedient, um nach dieser Methode zu arbeiten, ist in Fig. 20 dar-

Fig. 20.



gestellt; *A* ist eine Kochflasche, die am Halse ein Ansatzrohr trägt, welches dicht mit dem Spitzballon *B* verbunden ist; an diesen ist ferner ein Kölbchen *C* dicht befestigt, während der in einem mit kaltem Wasser gefüllten Kühlgefässe befindliche Kolben *D* nur locker mit dem von *B* kommenden Rohre in Verbindung steht durch einen Kork, der seiner ganzen Länge nach mit einer Rinne versehen ist, welche den Inhalt von *D* in ungehinderte Communication mit der Luft setzt, also auch das Entweichen von Luft aus *D* ungehindert gestattet. Die zur Befestigung des Apparates nöthigen Klemmen, welche den Hals

[1]) „Die gerichtliche Chemie für Gerichtsärzte und Juristen" von Dr. F. C. Schneider, Wien 1852, W. Braumüller, pag. 206.

von *A* und den Spitzballon *B* festhalten, sind in der Zeichnung weggelassen, um dieselbe übersichtlicher zu gestalten.

Die Kochflasche mit seitlich angeschmolzenem Rohre, wie sie in Fig. 20 dargestellt wird, ist für die Ausführung der Operation sehr bequem, indessen kann man auch eine gewöhnliche Kochflasche anwenden, die mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen wird; eine Bohrung dient für den Welter'schen Trichter, die andere für ein passend gebogenes Glasrohr, welche *A* mit *B* dicht verbindet. Schneider schlägt statt eines Kochkolbens eine tubulirte Retorte vor, und eine solche ist in der That sehr gut zu verwenden, wenn der Tubulus nicht zu eng ist [1]; in den Tubulus kommt dann der Welter'sche Trichter; der vor der Lampe ausgezogene Hals der Retorte wird direct in derselben Weise mit dem Spitzballon verbunden, wie dies in der Fig. 20 angedeutet ist.

Wenn der Apparat in der beschriebenen Anordnung zusammengestellt ist, wird die zu untersuchende Substanz im zerkleinerten Zustande in das Destillationsgefäss *A* gebracht, ein der festen Masse ungefähr gleiches Gewicht reines Kochsalz in Stücken [2] zugesetzt, der Kork mit dem Welter'schen Trichter im Halse von *A* befestigt und nunmehr durch den Trichter concentrirte reine Schwefelsäure in einzelnen kleinen Portionen eingetragen, wobei man vor jedem neuen Zusatze die Mässigung der Reaction abwartet, damit die Masse nicht überschäume. Haben die Substanzen einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur auf einander gewirkt, so erwärmt man das Destillationsgefäss *A* durch einen untergestellten Brenner allmälig so weit, dass sein Inhalt zum Kochen kommt. Anfangs schäumt die Masse ziemlich stark, es darf deshalb das Destillationsgefäss nur höchstens bis zur Hälfte mit den Materialien angefüllt sein und man muss auf eine richtige Regulirung der Flamme sehen, denn sonst kann sehr leicht Ueberschäumen eintreten; wenn einmal die organische Substanz zu einem gleichmässigen Brei zerfallen ist, geht das Kochen ganz ruhig und regelmässig vor sich. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz entsteht Salzsäure, welche die arsenige Säure in dreifach Chlorarsen überführt; die Wärme bringt nun sowohl Salzsäure als Chlorarsen zum Verdampfen, die Dämpfe der beiden Verbindungen gelangen in den Spitzballon *B*,

---

[1]) Ein enger Tubulus ist deshalb sehr unangenehm, weil das Eintragen von Leichentheilen oder anderen festen oder halbfesten Stoffen sehr erschwert wird.

[2]) Gepulvertes, resp. gemahlenes Kochsalz ist hier nicht zu verwenden; dasselbe schäumt bei der Zerlegung mit Schwefelsäure zu stark; am besten eignet sich reines Steinsalz (sal gemmae) oder Kochsalz, das man durch Schmelzen compact gemacht hat. Sowohl das Sal gemmae, als das geschmolzene Kochsalz werden in Stücken verwendet, die eben noch durch den Hals von *A* einzutragen sind.

condensiren sich dort grösstentheils und die flüssige Salzsäure, sowie das Chlorarsen sammeln sich in dem Kölbchen *C* an; was in dem Spitzballon nicht condensirt wurde, gelangt in den Kolben *D* und wird hier vom Wasser absorbirt, mit dem man vor Beginn der Operation den Kolben zum Theile gefüllt hat. Der Kolben *D* steht in einer Schale, welche kaltes Wasser oder Eis zur Kühlung enthält.

Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis eine dem Destillate entnommene Probe durch Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gelb gefällt wird; man wechselt daher von Zeit zu Zeit das mit dem Spitzballon verbundene Kölbchen *C* und untersucht nach jedem Wechsel einige Tropfen des Destillates durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser; das Auswechseln des Kölbchens geht ohne Schwierigkeit von statten, man braucht dasselbe nur vom Korke abzuziehen und ein anderes Kölbchen als Ersatz anzustecken.

Nach den Angaben von Schneider gelingt es, alles in dem Untersuchungsobjecte enthaltene Arsen in's Destillat überzuführen, wenn man die Destillation genügend lang fortsetzt, weshalb sich die Methode auch zur quantitativen Bestimmung des Arsens eignet. Das gesammte Destillat aus den beiden Vorlagen *C* und *D* wird gemischt, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht und dann in 2 gleiche Theile getheilt, von denen man einen für die quantitative Bestimmung[1]), den anderen zur Anstellung der wichtigsten Arsenreactionen benützt; zu diesem Zwecke trägt man etwas von der Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat ein und erzeugt Arsenspiegel, den Rest verwendet man zur Prüfung mit den wichtigsten Reagentien (siehe Seite 211 u. s. w.).

Die Methode von Schneider kann nicht nur für arsenige Säure, sondern auch für Arsensäure und endlich für die Schwefelverbindungen des Arsens in Anwendung kommen. Um die vorhandene Arsensäure zu reduciren und dann in Chlorarsen zu verwandeln, fügt man der Masse vor der Destillation eine concentrirte Lösung von Eisenchlorür zu. Wenn Schwefelarsen in dem Untersuchungsobjecte enthalten ist, so erhält man ein gelb gefärbtes Destillat, aus dem sich allmälig Schwefelarsen als gelber Niederschlag abscheidet. Bei der Zerlegung des Schwefelarsens durch Chlorwasserstoff entstehen Chlorarsen und Schwefelwasserstoff, welche sich bei Gegenwart von Wasser sofort in Schwefelarsen und Chlorwasserstoff umsetzen.

Wenn man nach der Methode von Schneider gearbeitet hat, so kann man nach beendeter Destillation den Inhalt des

---

[1]) Das Arsen wird aus dieser Lösung nach dem Verdünnen mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, auf einem Glaswollfilter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, durch Schwefelkohlenstoff von anhängenden Spuren freien Schwefels befreit und nach dem Trocknen gewogen (siehe übrigens Seite 260).

Destillirgefässes im Nothfalle auch noch weiter zur Prüfung auf andere giftige Metalle verwenden, die Untersuchung wird allerdings durch die Anwesenheit der grossen Mengen von Glaubersalz, die aus dem Kochsalze und der Schwefelsäure entstanden sind, nicht unwesentlich erschwert. Eine von Classen herrührende Modification des Schneider'schen Verfahrens vermeidet diesen letzteren Uebelstand, Classen bringt die auf Arsen zu prüfenden Substanzen im zerkleinerten Zustande in das Destillirgefäss, erhitzt und leitet einen Strom von reinem Chlorwasserstoffgas durch die breiförmige oder flüssige Masse; das Destillirgefäss kann entweder mit der in der Fig. 20 dargestellten Vorlage oder noch besser mit einem Liebig'schen Kühlapparate und einer Vorlage verbunden werden. Nach beendigter Destillation kann der Inhalt des Destillirgefässes mit chlorsaurem Kali zerstört und für die Untersuchung auf Metalle präparirt werden; diese Zerstörung geht nun sehr leicht und rasch vor sich, da der Chlorwasserstoff schon eine sehr feine Vertheilung der festen Substanzen und zum Theile eine Lösung derselben bewirkt hat.

III. Aetzende Säuren und Alkalien.

Die zerstörenden Wirkungen, welche Mineralsäuren und ätzende Alkalien auf die Gewebe des thierischen Organismus ausüben, sind oft Ursache, dass die Gesundheit der Menschen geschädigt wird, sei es durch absichtlichen oder unvorsichtigen Gebrauch dieser ätzenden Substanzen. Oft genug ereignet es sich, dass ein Individuum das andere in der Absicht, zu schädigen, mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure begiesst, dass ein Selbstmörder Vitriolöl oder Natronlauge trinkt, dass kleine Kinder die im Haushalte gebrauchte, nicht sorgfältig aufbewahrte Laugenessenz trinken, in der Meinung, eine Süssigkeit zu bekommen.

Gerichtliche Untersuchungen, bei denen es sich um den Nachweis von ätzenden Säuren und Alkalien handelt, gehören demnach durchaus nicht zu den Seltenheiten, die Untersuchungsobjecte, welche dabei in Betracht kommen, sind mannigfach. Es können zunächst die schädlichen Substanzen selbst zur Untersuchung gelangen, wenn nach einem Unglücksfalle sich an Ort und Stelle dieselben vorfinden, Kleidungsstücke, welche mit den ätzenden Flüssigkeiten begossen sind, sowie andere Objecte, wie z. B. Bretterstücke eines Fussbodens, auf denen verdächtige Flecke vorkommen, Erbrochenes, Leichentheile u. s. w. können dem Chemiker zur Untersuchung zukommen. Von den ätzenden Verbindungen sollen hier Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak und im Anhange zum Aetzkali das chlorsaure Kalium behandelt werden, durch dessen unvorsichtigen innerlichen Gebrauch schon zahlreiche Todesfälle verursacht wurden, welche zu gerichtlichen Untersuchungen Veranlassung gegeben haben.

Die angeführten Mineralsäuren und Alkalien üben nur im freien Zustande und wenn sie nicht allzu verdünnt sind, zerstörende Wirkungen auf organische Substanzen aus. Demnach hat der Chemiker bei gerichtlichen Untersuchungen, welche den Zweck haben, eine Schädigung durch diese ätzenden Verbindungen zu constatiren, den Beweis zu liefern, dass eine oder mehrere von diesen Verbindungen frei, d. h. unverbunden in dem Untersuchungsobjecte vorhanden seien. Dieser Nachweis gelingt in vielen Fällen leicht und ohne Mühe, in anderen Fällen dagegen kann er nicht gelingen, wenn nämlich die ätzende Substanz durch äussere Einflüsse chemisch verändert worden ist. Besteht das Untersuchungsobject z. B. aus einer Mineralsäure oder einem ätzenden Alkali, welche das Gericht am Thatorte als verdächtige Substanzen vorfand, so gibt die qualitative Analyse Aufschluss über die chemische Natur, die quantitative Analyse über den Gehalt an wirksamer Substanz. Wenn Kleidungsstücke oder andere Gebrauchsgegenstände vorliegen, die mit einer der genannten ätzenden Flüssigkeiten begossen oder bespritzt worden sind, so ist es zumeist nicht schwierig, diese Flüssigkeit zu bestimmen, besonders dann, wenn das Untersuchungsobject bald nach geschehener That in die Hände des Chemikers gelangt: das Aussehen der Flecken, die veränderte Farbe des Gewebes und die Reaction sind hier wichtige Anhaltspunkte. Vergiftungen durch die ätzenden Säuren und Alkalien werden in der Regel vom Arzte constatirt, die chemische Untersuchung hat dann den ärztlichen Befund nur zu bestätigen; in solchen Fällen sind erbrochene Massen oder der durch Auspumpen gewonnene Mageninhalt die geeignetsten Untersuchungsobjecte, auch die Untersuchung der ersten Harnportionen, welche nach der Vergiftung entleert werden, kann wichtige Aufschlüsse geben. Wenn der Tod erst mehrere Tage nach stattgefundener Vergiftung eintritt und nur die Leichentheile dem Chemiker zur Verfügung stehen, so ist es meist unmöglich, die chemische Natur der ätzenden Substanz festzustellen, dasselbe gilt auch bezüglich exhumirter Leichentheile. Sind nach der Vergiftung Gegenmittel angewendet worden, welche das ätzende Gift neutralisiren, wie z. B. Magnesia gegen Schwefelsäure, oder Weinsäure gegen Natronlauge, so wird der Chemiker, wenn bereits vollständige Neutralisation erzielt worden ist, selbstverständlich nichts mehr von einer freien Säure oder einem freien Alkali nachzuweisen vermögen.

Im Allgemeinen wird die saure oder alkalische Reaction bei Untersuchungen auf ätzende Säuren und Alkalien der wichtigste Wegweiser sein, fehlt die ausgesprochene saure oder alkalische Reaction in dem Untersuchungsobjecte, so wird selbstverständlich die weitere Prüfung auf freie Säuren und Alkalien entfallen.

Schwefelsäure.

Im Handel kommen zwei Sorten von Schwefelsäure vor, nämlich die englische Schwefelsäure und das Nordhäuser

Vitriolöl, das letztere wird auch böhmische Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure genannt. Beide Arten der Schwefelsäure finden in der Industrie und in den Gewerben ausgedehnte Verwendung, sie werden auch im Haushalte zum Reinigen verwendet und sind dem Publikum ziemlich leicht zugänglich, weshalb Verletzungen, sowie Selbstmorde mit Schwefelsäure besonders in grossen Städten häufig vorkommen.

Die englische Schwefelsäure ist im ganz reinen Zustande eine farblose, geruchlose Flüssigkeit von öliger Consistenz, ihr specifisches Gewicht beträgt bei 24° C. 1·834, sie erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen, die bei 10·5° schmelzen, sie siedet bei 338° C. und zersetzt sich dabei theilweise, etwas Schwefelsäureanhydrid mit unveränderter Schwefelsäure destillirt über, während eine wasserhaltige Säure zurückbleibt. Die Schwefelsäure zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an, beim Mischen mit Wasser tritt heftige Erhitzung ein, die sich bis zum Kochen der Flüssigkeit steigern kann; giesst man unvorsichtig eine geringe Menge Wasser in ein grösseres Volumen Schwefelsäure, so wird in Folge der lebhaften Dampfbildung die Flüssigkeit umhergeschleudert.

Von charakteristischen chemischen Reactionen sind besonders die folgenden bemerkenswerth:

1. Viele organische Körper werden durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, indem sie ihnen die Elemente des Wassers entzieht, der Rest der Elemente zerfällt dann bisweilen glatt in andere bekannte Verbindungen, oder es resultiren schwarzbraune oder schwarze kohlenartige Substanzen, deren Natur nicht näher bekannt ist. So z. B. zerfällt Oxalsäure beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure, Aethylalkohol liefert unter denselben Bedingungen Wasser und Aethylen; dagegen werden Rohrzucker, Holz und andere organische Stoffe durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt, d. h. es wird ihnen Wasser entzogen und es bildet sich eine schwarze kohlenartige Substanz.

Die verkohlende Wirkung wird als eine sehr charakteristische Reaction beim Nachweis freier Schwefelsäure benützt. Wenn concentrirte Säure auf Rohrzucker gegossen wird, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwarzfärbung und Verkohlung ein, verdünnte Schwefelsäure bewirkt diese Reaction nicht, wenn man aber in ein Porcellanschälchen etwas Rohrzucker bringt, die verdünnte Schwefelsäure (wie man sie z. B. durch Extraction von Leichentheilen oder von Kleidungsstücken erhält) darauf giesst und auf dem Wasserbade abdampft, so erfolgt in dem Maasse, als die Flüssigkeit concentrirter wird, Dunkelfärbung und endlich Verkohlung; sehr geringe Mengen von freier Schwefelsäure können durch diese Reaction nachgewiesen werden.

2. Beim Erhitzen der freien concentrirten Schwefelsäure mit Kohle, Kupfer, Quecksilber und anderen Metallen, findet Reduction

zu schwefliger Säure statt, welche letztere durch ihren charakteristischen Geruch, sowie durch Reaction erkannt werden kann. Diese Reaction wird in folgender Weise ausgeführt: Man bringt in ein kleines Kölbchen sehr feine Streifen von dünnem Kupferblech oder Kupferdrehspähne, giesst die auf Schwefelsäure zu prüfende Flüssigkeit (welche, wenn nöthig, vorher durch Eindampfen auf dem Wasserbade möglichst concentrirt wurde) darauf und verschliesst sodann den Hals des Kölbchens mit einem durchbohrten Pfropf, der ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr trägt, das man in eine mit etwas destillirtem Wasser gefüllte Epronvette eintauchen lässt: nun wird das Kölbchen auf einem Drahtnetz oder auf einem Sandbade anfangs gelinde, dann unter successiver Steigerung bis zum Kochen der Flüssigkeit erhitzt. Die sich entwickelnde schweflige Säure wird von dem vorgelegten Wasser absorbirt und man erhält eine Flüssigkeit, welche *a)* sauer reagirt, *b)* den charakteristischen Geruch der schwefligen Säure besitzt, *c)* eine Lösung von übermangansaurem Kali entfärbt, eine Lösung von Chromsäure grün färbt, *d)* mit Chlorbaryum versetzt, klar bleibt[1], aber auf Zusatz von Chlorwasser, einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt liefert, der sich in Salzsäure nicht löst.

3. Mit dem Baryum, sowie mit dem Blei bildet die Schwefelsäure Salze, die im Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich sind, es entstehen daher selbst in sehr verdünnten Lösungen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum, sowie durch salpetersaures Blei weisse Niederschläge von schwefelsaurem Baryum, respective schwefelsaurem Blei, welche auf Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure sich nicht lösen. Diese Reaction mit Chlorbaryum namentlich ist ausserordentlich empfindlich, aber sie ist nicht für die freie Schwefelsäure charakteristisch, sie tritt auch bei Anwendung schwefelsaurer Salze mit derselben Schärfe auf und hat deshalb bei gerichtlichen Untersuchungen nach Schwefelsäurevergiftung gar keinen Werth, wenn sie blos qualitativ ausgeführt wird, weil schwefelsaure Salze zu den normalen Bestandtheilen unseres Körpers gehören und auch sonst allenthalben vorkommen.

Die Schwefelsäure bildet auch mit Strontium, Calcium, Quecksilber und Silber schwer lösliche Verbindungen und erzeugt

---

[1]) Wenn etwas unzersetzte Schwefelsäure mit überdestillirt und in die Vorlage gelangt ist, so wird die Flüssigkeit in der letzteren auf Zusatz von Chlorbaryum sofort einen weissen Niederschlag geben; in einem solchen Falle filtrirt man ab und versetzt das klare Filtrat mit Chlorwasser, worauf, wenn schweflige Säure zugegen, schwefelsaurer Baryt gefällt wird. Die Reaction beruht darauf, dass schwefligsaurer Baryt im Wasser löslich ist und dass schweflige Säure, sowie deren Salze durch Chlorwasser zu Schwefelsäure respective schwefelsauren Salzen oxydirt werden.

demnach in den Lösungen der Salze dieser Metalle, wenn dieselben nicht zu verdünnt sind, die entsprechenden Niederschläge.

4. Durch Behandeln mit Soda auf dem Kohlenstäbchen (siehe Seite 86) werden Schwefelsäure, sowie schwefelsaure Salze reducirt, es entsteht Schwefelnatrium, welches auf einem Silberblech befeuchtet, einen braunen Fleck von Schwefelsilber erzeugt.

Die käufliche Schwefelsäure ist nicht das reine, nach der Formel SO_4H_2 zusammengesetzte Hydrat, sondern enthält einige Procente Wasser, in Folge dessen hat sie ein geringeres specifisches Gewicht, als das reine Hydrat und einen niedereren Siedepunkt: sie ist dickflüssig, ölig, zumeist etwas gelblich bis bräunlich gefärbt von hineingefallenen verkohlten Staubtheilchen oder von verkohlter Korksubstanz, wenn das Aufbewahrungsgefäss mit einem Korkstöpsel verschlossen ist. Im Uebrigen zeigt die käufliche Säure das chemische Verhalten des reinen Hydrates.

Die rauchende Schwefelsäure, auch Nordhäuser Vitriol genannt, ist im ganz reinen Zustande eine farblose, ölige Flüssigkeit, gewöhnlich erscheint sie aber durch verkohlte organische Substanz (hineingekommenen Staub etc.) dunkelbraun gefärbt, sie hat ein specifisches Gewicht von 1·86 bis 1·89 und stösst an der Luft dichte weisse Dämpfe aus, indem das in ihr gelöste, leicht flüchtige Schwefelsäureanhydrid (SO_3) von der Oberfläche abdunstet und mit dem Wasserdampf der Luft Schwefelsäurehydrat bildet, das sich condensirt. Die rauchende Schwefelsäure lässt sich als eine Auflösung von Schwefelsäureanhydrid in dem Schwefelsäurehydrat betrachten, die käufliche Säure enthält bald mehr, bald weniger von dem ersteren gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich aus dem Nordhäuser Vitriol grosse farblose, durchsichtige Krystalle aus, welche die Zusammensetzung $SO_4H_2 + SO_3$ oder $S_2O_7H_2$ zeigen und als Pyroschwefelsäure bezeichnet werden; diese Krystalle schmelzen bei 35° und zersetzen sich beim Erwärmen in ihre beiden Bestandtheile.

Die bei der englischen Schwefelsäure angeführten chemischen Reactionen gelten selbstverständlich auch für die rauchende Schwefelsäure; auf organische Stoffe wirkt diese letztere wegen ihres Gehaltes an Anhydrid noch viel energischer verkohlend.

Handelt es sich um den qualitativen Nachweis der freien Schwefelsäure, so kommen die soeben unter 1 bis 4 aufgezählten Reactionen zur Anwendung, ist auch eine quantitative Bestimmung erforderlich, so wird dieselbe auf maassanalytischem Wege vorgenommen nach den auf Seite 132 und 133 enthaltenen Angaben.

Wenn die Schwefelsäure für sich allein, im concentrirten oder verdünnten Zustande vorliegt, so kann die Untersuchung direct ohne irgend welche Vorbereitung ausgeführt werden, ist aber auf Kleidern, in Erbrochenem, in Leichentheilen u. dgl. Schwefelsäure qualitativ und quantitativ nachzuweisen, so sind gewisse vorbereitende Operationen erforderlich. Von Kleidungsstücken, welche verdächtige Flecken enthalten, werden die durch

veränderte Farbe und zerfressenes Aussehen auffallende Stellen ausgeschnitten und in einem Becherglase mit destillirtem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt: die filtrirte Lösung kann dann direct qualitativ und quantitativ auf Schwefelsäure geprüft werden. Zur Controle untersucht man genau in derselben Weise ein anderes nicht beflecktes Stück desselben Objectes, dasselbe darf selbstverständlich die Reactionen der freien Schwefelsäure nicht zeigen. Diese Controlprüfung ist nothwendig wegen der Beizen, welche zum Färben der Stoffe verwendet werden, die allerdings nur schwefelsaure Salze, aber doch solche mit saurer Reaction enthalten können.

Leichentheile, erbrochene, schleimige Massen u. dgl. werden nach vorausgegangener Verkleinerung mit destillirtem Wasser übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren einige Stunden digerirt, dann wird die Flüssigkeit entweder durch Leinen oder durch Papier filtrirt und das Unlösliche mit Wasser gut nachgewaschen. Soll eine quantitative Bestimmung der Schwefelsäure gemacht werden, so verdünnt man den wässerigen filtrirten Auszug in einem Messgefässe auf ein bestimmtes Volumen, z. B. auf 1 Liter, mischt gut durcheinander und titrirt eine abgemessene Probe (50 bis 100 Cbcm.) mit Normallauge, wobei man, wenn die Flüssigkeit dunkel gefärbt ist, nicht Lackmustinctur zusetzt, sondern die Probe mit einem herausgenommenen Tropfen auf Lackmus p a p i e r anstellt. Die übrige Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingedampft [1]) und nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen von absolutem Alkohol versetzt, um die Hauptmenge der Salze, sowie der Eiweisssubstanzen abzuscheiden; nach mehrstündigem Stehen wird filtrirt, das Filtrat mit Wasser stark verdünnt und auf dem Wasserbade abgedampft, bis aller Alkohol entfernt ist, die rückständige Flüssigkeit kann zur Anstellung der Reactionen auf Schwefelsäure verwendet werden. Sollte in der Flüssigkeit viel organische Substanz gelöst sein, so setzt man etwas concentrirte, reine Salpetersäure zu und erwärmt auf dem Wasserbade so lange, bis die organische Substanz oxydirt und alle überschüssige Salpetersäure verdampft ist, erst dann benützt man die resultirende Flüssigkeit zu den Schwefelsäure-Reactionen.

Es soll hier noch angegeben werden, wie man erfährt, dass die auf Lackmus ausgeübte saure Reaction der wässrigen oder weingeistigen Auszüge von einer freien Mineralsäure und nicht von einer organischen Säure oder einem sauren Salze herrührt:

---

[1]) Da in der Lösung organische Stoffe enthalten sind, so darf man mit dem Eindampfen nicht zu weit gehen, denn sonst würde die concentrirte Schwefelsäure verkohlend wirken und sie selbst könnte zu schwefliger Säure reducirt werden. Jedenfalls muss das Eindampfen sistirt werden, wenn die Flüssigkeit anfängt, sich auffallend dunkel zu färben.

1. Eine wässrige Lösung von „Methylviolett“[1]) wird durch freie Mineralsäuren blau, nicht so durch organische Säuren oder saure Salze. 2. Essigsaures Eisenoxyd mit Rhodankalium in viel Wasser gelöst liefern eine Mischung, die gelb gefärbt ist und erst auf Zusatz einer Mineralsäure die charakteristisch blutrothe Färbung annimmt. 3. Essigsaures Eisenoxyd, Jodkalium und Stärkekleister in viel destillirtem Wasser gelöst, geben eine Mischung, die auf Zusatz einer Mineralsäure blau wird, indem Jodstärke entsteht.

Salpetersäure.

Die ganz reine, nach der Formel HNO_3 zusammengesetzte Salpetersäure ist farblos, nicht besonders dickflüssig, vom specifischen Gewichte 1·53, sie raucht an der Luft, riecht eigenthümlich stechend, zieht begierig Wasser an: bei 86° C. fängt sie an zu sieden, färbt sich, indem ein Theil in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt, dunkelgelb und liefert, wenn weiter erhitzt wird, eine concentrirte, gelbgefärbte, rauchende Säure als Destillat, während eine farblose, verdünntere Säure zurückbleibt. Im Handel kommen zwei Sorten von Salpetersäure vor, eine farblose und eine rothbraune, stark rauchende, die erstere wird gewöhnlich als Scheidewasser, die letztere als rothe rauchende Salpetersäure bezeichnet: diese Säuren haben verschiedene Concentration, das specifische Gewicht variirt bei den verschiedenen Sorten von 1·35 bis 1·41 und demgemäss der Gehalt an Salpetersäurehydrat von 55 bis 65%, vielfach wird auch ein Scheidewasser vom specifischen Gewicht 1·2 und einem Gehalte von 30% Salpetersäure in der Industrie verwendet.

Beim Vermischen der concentrirten Säure mit Wasser tritt Erwärmung ein, doch bei weitem nicht in dem hohen Grade, wie bei der Schwefelsäure: die verdünnte Salpetersäure raucht nicht an der Luft, sie reagirt stark sauer; die concentrirte Säure wirkt stark ätzend auf thierische Gewebe und erzeugt tiefe Wunden. Von den chemischen Reactionen der Salpetersäure sind besonders folgende zu erwähnen:

1. Viele thierische Stoffe, wie Eiweisskörper, Haut, Haare, Nägel, Klauen, Wolle, Seide, Federn werden selbst durch mässig verdünnte Salpetersäure intensiv gefärbt *(Xanthoproteinreaction)* die Färbung wird auf Zusatz von überschüssigem Alkali dunkel orange.

2. Metallisches Kupfer (Kupferblech oder Kupferdrehspäne) reducirt concentrirte Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, mässig verdünnte Säure dagegen erst beim Erwärmen, dabei tritt als charakteristisches Reactionsproduct Stickoxyd auf, welches an der Luft einen rothbraunen Dampf erzeugt. Wenn

---

[1]) Unter diesem Namen werden violette Farbstoffe verstanden, welche Salze der Methylderivate des Rosanilins sind.

die Reaction in einem Reagensrohre ausgeführt wird, so beobachtet man bald nach der Einwirkung der Säure auf das Kupfer über der Flüssigkeit den braunen Dampf.[1])

3. Eisenvitriol wird bei Gegenwart von freier Schwefelsäure durch Salpetersäure zu schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt, dabei wird die Salpetersäure bis zu Stickoxyd reducirt, welches, wenn noch unveränderter Eisenvitriol vorhanden ist, diesen tief braun färbt. Die Reaction wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt: Man lässt concentrirte Schwefelsäure, die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit (gleichgiltig, ob sie freie Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz enthält) und gesättigte Eisenvitriollösung zu gleichen Raumtheilen aufeinander in einer Eprouvette einwirken: zuerst giesst man die concentrirte, reine Schwefelsäure in die Eprouvette, dann lässt man behutsam vom Rande aus die Probeflüssigkeit nachfliessen, so dass die beiden sich nicht mischen können, sondern übereinander schichten[2]), endlich giesst man, wieder mit derselben Vorsicht, die Eisenvitriollösung nach: ist Salpetersäure vorhanden, so entsteht an der Stelle, wo die Schwefelsäure die darüberstehende Flüssigkeit berührt, bei kleinen Mengen eine rothe, bei grösseren Mengen eine schwarzbraune Schichte, im letzteren Falle entwickeln sich beim Umschütteln der Flüssigkeit Gasblasen von Stickoxyd, die im oberen lufterfüllten Theil der Eprouvette braune Dämpfe erzeugen.

Diese Reaction ist sehr empfindlich, sie erlaubt selbst minimale Mengen von Salpetersäure in grosser Verdünnung nachzuweisen, aber, wenn die Reaction verlässlich sein soll, darf die Probeflüssigkeit nichts von organischen Substanzen enthalten, die durch Schwefelsäure verkohlt, also braun gefärbt werden, denn sonst würde man eine solche Braunfärbung für Salpetersäurereaction halten können. Um eine solche Täuschung unmöglich zu machen, beobachtet man, ob nach dem Zusatz der Probeflüssigkeit zu der Schwefelsäure an der Berührungsstelle eine braune Schichte auftritt und nur, wenn dies nicht der Fall ist, führt man die Reaction durch Zusatz von Eisenvitriol zu Ende; tritt dagegen eine durch organische Substanz bedingte Braunfärbung auf, so muss die organische Substanz von der Salpetersäure getrennt werden. Zu diesem Zwecke wird die Flüssigkeit, wenn sie sauer ist, mit reiner Kalilauge[3]) neutralisirt und dann auf dem

[1]) Diese Reaction erfolgt selbstverständlich auch wenn man statt freier Salpetersäure ein salpetersaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure auf das Kupfer einwirken lässt.

[2]) Sollte eine Erwärmung eingetreten sein, so müsste man vor dem Zugiessen der Eisenvitriollösung das vollständige Abkühlen der Flüssigkeit abwarten.

[3]) Die hier zu verwendende Kalilauge muss absolut frei von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali sein; das käufliche Aetzkali

Wasserbade zur Trockene verdampft; ist die Flüssigkeit neutral oder alkalisch, so geschieht das Verdampfen direct ohne irgend welche Vorbereitung; der trockene Rückstand wird in einer tubulirten Retorte mit concentrirter Schwefelsäure in bedeutendem Ueberschusse versetzt und das Gemische destillirt, die Dämpfe werden durch ein mit dem Hals der Retorte dicht verbundenes, geeignetes Glasrohr in eine mit etwas Wasser gefüllte Vorlage geleitet. Ist die Destillation zu Ende, so wird die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit, die nun frei von störenden organischen Stoffen ist und neben der Salpetersäure auch salpetrige Säure enthalten kann, entweder direct zu den Reactionen verwendet, oder sie wird, falls sie zu verdünnt wäre, vorher mit reiner Kalilauge neutralisirt und durch Abdampfen auf dem Wasserbade concentrirt.

4. Eine Lösung von *Brucin* in reiner Schwefelsäure[1]) wird auf Zusatz von Salpetersäure oder von einem salpetersauren Salze sofort intensiv roth gefärbt, diese Färbung hält nicht lange an, sondern geht bald in gelb über. Sehr geringe Mengen von Salpetersäure können durch diese Reaction noch erkannt werden, wenn man dieselbe so anstellt, dass man die Brucinlösung und die Probeflüssigkeit in einer Eprouvette übereinander schichtet, an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten tritt bei Anwesenheit von Salpetersäure eine roth gefärbte Schichte auf.

5. Carbolsäure (Phenol) wird bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure durch salpetersaure Salze gelbbraun gefärbt in Folge der Bildung von Nitroverbindungen des Phenols; wenn die braune Masse mit wenigen Tropfen Wasser verdünnt und dann mit Ammoniakflüssigkeit oder mit Kalilauge übersättigt wird, so entsteht eine intensiv dunkel gelb gefärbte Lösung, welche die Ammonium- resp. Kaliumverbindungen des nitrirten Phenols enthält. Diese recht empfindliche und charakteristische Reaction führt man am besten in folgender Weise aus: Die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, wenn sie sauer reagirt, so ist sie vorher mit reiner Kalilauge zu neutralisiren; von dem Abdampfrückstande wird eine kleine Menge in ein Porzellanschälchen gebracht und mit wenigen Tropfen des Reagens befeuchtet, welches durch Auflösen von 1 Gramm reiner Carbolsäure in 4 Gramm concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen dieser Lösung mit 2 Cbcm. Wasser erhalten wird, nachdem dieses Reagens einige Secunden eingewirkt hat, setzt man Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge im Ueberschusse zu.

---

ist bisweilen mit diesen beiden Verbindungen verunreinigt und muss deshalb vor dem Gebrauche geprüft werden.

[1]) Zu dieser Lösung muss eine Schwefelsäure genommen werden, die absolut frei von Salpetersäure ist, denn sonst erscheint schon die Brucinlösung allein roth, während dieselbe vor dem Zusatz der Probeflüssigkeit farblos sein soll.

Diese unter 1 bis 5 angeführten Reactionen sind vollkommen ausreichend zum Nachweis der Salpetersäure, sie können direct ausgeführt werden, wenn die Säure im concentrirten oder verdünnten Zustande vorliegt; in diesem Falle kann auch der Gehalt an reiner Säure durch Titriren mit Normalalkali bestimmt werden.

Sind Kleidungsstücke, Leichentheile, Erbrochenes u. dgl. zu untersuchen, so hat man zunächst nachzusehen, ob sich in diesen Objecten gelb gefärbte Stellen, gelbe Flecken vorfinden, welche immer entstehen, wenn freie Salpetersäure auf Schafwollstoffe, Eiweisssubstanzen u. s. w. einwirkt. Die Flecken, welche Salpetersäure auf schwarz gefärbten Kleidungsstücken erzeugt, unterscheiden sich, wie jeder Chemiker vom Laboratorium her weiss, von den durch andere Säuren hervorgebrachten dadurch, dass sie beim Behandeln mit Ammoniak ihre Farbe kaum ändern, höchstens etwas dunkler gelb werden. Die verdächtigen gelben Flecken auf Kleidungsstücken werden für die Untersuchung herausgeschnitten, vor allem mit Wasser benetzt und auf ihre Reaction mit dem Lackmuspapier geprüft, sodann werden sie in einem Schälchen mit etwas destillirtem Wasser übergossen, um die Salpetersäure in Lösung zu bringen; die filtrirte Lösung wird entweder direct auf Salpetersäure geprüft oder, wenn sie erhebliche Mengen von störender organischer Substanz enthält, zuerst nach dem unter 3 angegebenen Verfahren behandelt.

Leichentheile, Erbrochenes, Mageninhalt, werden mit Wasser zum Kochen erhitzt, um die gelösten Eiweisskörper durch Gerinnung abzuscheiden, dann wird die Flüssigkeit filtrirt, mit Lackmuspapier auf ihre Reaction geprüft und wenn sie sauer ist, mit reinem Aetzkali neutralisirt, worauf man dieselbe auf ein geringes Volumen abdampft und ruhig erkalten lässt. Wenn erheblichere Mengen von Salpetersäure vorhanden sind und genügend weit eingedampft wurde, so findet man dann in der Regel Krystalle von salpetersaurem Kalium, die auf einem Filter von der Mutterlauge zu trennen, mit wenig kaltem Wasser zu waschen und für die Reactionen auf Salpetersäure direct zu verwenden sind. Findet eine Ausscheidung von krystallisirtem salpetersauren Kalium nicht statt, so müsste die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht und der Trockenrückstand mit Schwefelsäure destillirt werden; mit dem Destillate hätte man nach 3. (siehe Seite 280) zu verfahren. Wäre nach einer Salpetersäurevergiftung Magnesia oder doppeltkohlensaures Natron als Gegengift gereicht und dadurch eine vollständige Neutralisation der Säure erzielt worden, so könnte der Chemiker allerdings freie Salpetersäure nicht mehr nachweisen, dagegen würde er aus den Untersuchungsobjecten nach dem soeben geschilderten Verfahren ganz leicht und sicher das salpetersaure Kali abscheiden und mit demselben die Salpetersäurereactionen anstellen können. Im letzteren Falle könnte es, da geringe Mengen salpetersaurer Salze auch unter normalen Verhältnissen, z. B. mit dem Trinkwasser, in den Organismus

gelangen, von Wichtigkeit werden, die Salpetersäure quantitativ zu bestimmen: zu diesem Zwecke wäre der wässrige Auszug des Untersuchungsobjectes mit Vermeidung jeden Verlustes zu bereiten, die filtrirte Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen, von diesem ein genau abgemessener Theil mit reiner Kalilauge im Ueberschusse zu versetzen [1], auf dem Wasserbade zur Trockene abzudampfen und in dem Abdampfrückstande die Salpetersäure nach der auf Seite 131 beschriebenen Methode von O. v. Dumreicher zu bestimmen.

Die Untersuchung exhumirter, schon längere Zeit begrabener Leichentheile auf Salpetersäure wird fast immer zwecklos sein, denn die freie Salpetersäure wird bald durch das bei der Fäulniss entstehende Ammoniak neutralisirt werden, der Nachweis gebundener Salpetersäure ist aber in diesem Falle werthlos, weil jede Friedhoferde salpetersaure Salze enthält, die aus dem Ammoniak der durch Fäulniss zersetzten Leichen und dem Kalk des Bodens entstehen.

Salzsäure.

Chlorwasserstoff oder Salzsäuregas ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stechend riechendes, ätzendes Gas, das sich erst bei Anwendung von bedeutender Kälte oder hohem Druck verflüssigt, sein specifisches Gewicht beträgt (Luft = 1 gesetzt) 1·278. Es wird vom Wasser sehr begierig absorbirt [2], die wässrige Lösung führt den Namen wässrige Salzsäure, oder Salzsäure schlechtweg, sie wird in der Industrie und in den Gewerben, sowie auch im Haushalte mannigfach gebraucht.

Die reine, gesättigte Salzsäure ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht vom Gehalte an Chlorwasserstoff abhängt; die folgende Tabelle enthält die specifischen Gewichte von Salzsäuren verschiedener Concentration bei 15° C.

100 Theile Säure enthalten HCl	Specif. Gew. bei 15° C.	100 Theile Säure enthalten HCl.	Specif. Gew. bei 15° C.
2·22	1·0103	29·72	1·1504
3·80	1·0189	31·50	1·1588
6·26	1·0310	34·24	1·1730
11·02	1·0557	36·63	1·1844
15·20	1·0752	38·67	1·1938
18·67	1·0942	40·51	1·2021
20·91	1·1048	41·72	1·2074
23·72	1·1196	43·09	1·2124
25·96	1·1308		

Die verdünnte Säure raucht nicht an der Luft.

[1]) Das Abdampfen mit Kali hat den Zweck, das etwa vorhandene Ammoniak zu vertreiben und die Eiweisskörper zu zersetzen.

[2]) 1 Volumen Wasser nimmt bei 0° 503 Volumina Chlorwasserstoffgas auf.

Wenn man eine concentrirte Salzsäure erhitzt, so gibt dieselbe Chlorwasserstoffgas ab und wird verdünnter, dagegen gibt eine verdünnte Säure beim Kochen Wasser ab und wird dadurch concentrirter: in beiden Fällen erhält man zuletzt eine wässrige Salzsäure, die unter gewöhnlichem Luftdruck bei 110° C. siedet und 20·24 % Chlorwasserstoff enthält: die so beschaffene Säure kann also ohne Zersetzung überdestillirt werden, das Destillat besitzt dieselbe Concentration.

Die käufliche rohe Salzsäure ist gewöhnlich gelb gefärbt, von einem Gehalte an Eisenchlorid und organischen Substanzen, sie ist concentrirt und raucht deshalb, sie enthält in der Regel eine Reihe von Verunreinigungen, unter denen besonders schweflige Säure, Schwefelsäure, Arsen und freies Chlor neben dem bereits angeführten Eisenchlorid zu nennen sind.

Die Salzsäure reagirt sauer und zeigt noch folgende wichtige Reactionen:

1. Salpetersaures Silber erzeugt in den Lösungen der Salzsäure einen weissen, käsigen Niederschlag [1], der sowohl in verdünnter Salzsäure, wie Salpetersäure unlöslich ist, dagegen von Ammoniak leicht und vollständig gelöst wird: aus dieser ammoniakalischen Lösung fällt das Chlorsilber beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder heraus; auch in einer Lösung von Cyankalium löst sich das Chlorsilber leicht auf. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird das Chlorsilber zuerst violett, dann grau und endlich schwarz: beim Erhitzen schmilzt es, ohne sich zu zersetzen. Die Reaction gegen salpetersaures Silber ist nicht allein der freien Salzsäure eigenthümlich, sie kommt auch den Lösungen der Metallchloride, z. B. des Chlornatriums zu.

2. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in den Lösungen der freien Salzsäure, sowie der Metallchloride einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, der sowohl in kalter Salzsäure, wie in kalter Salpetersäure unlöslich ist, beim andauernden Kochen mit diesen Säuren aber allmälig gelöst wird, Salzsäure erzeugt dabei unter Abscheidung von metallischem Quecksilber das Chlorid, Salpetersäure erzeugt Chlorid und Nitrat.

3. Essigsaures Blei wird in concentrirter Lösung durch Salzsäure, sowie durch die Lösungen der Metallchloride, wenn dieselben nicht zu verdünnt sind, gefällt, der weisse Niederschlag ist Chlorblei, das sich in viel Wasser, besonders beim Erwärmen löst, weshalb diese Reaction nur für ziemlich concentrirte Lösungen brauchbar ist.

4. Gepulverter Braunstein wird in der Wärme von freier Salzsäure angegriffen und es entwickelt sich freies Chlor, das an seiner gelbgrünen Farbe, seinem charakteristischen Geruche, sowie

---

[1]) Bei sehr grosser Verdünnung erscheint die Flüssigkeit anfangs nur trübe, opalisirend und erst allmälig bildet sich der käsige Niederschlag.

an seinen bleichenden Wirkungen, die es gegen Lackmus, Indigo u. dgl. ausübt, erkannt werden kann. Diese Reaction wird am besten in einem kleinen Kölbchen ausgeführt, man bringt in dasselbe feingepulverten, gewaschenen Braunstein, giesst die Probeflüssigkeit darauf, verschliesst den Hals mit einem Pfropf, der ein Gasleitungsrohr trägt und erwärmt: ist die Salzsäure nicht zu verdünnt, so tritt bald Chlorentwicklung ein, ist die Säure aber sehr verdünnt, so muss man lange kochen, um die Säure genügend zu concentriren und während dann anfangs nur Wasserdampf entweicht, bemerkt man erst später durch den Geruch das Chlorgas, dieses leitet man in eine mit destillirtem Wasser gefüllte Vorlage, worin sich dann Chlorwasser erzeugt, an dem Farbe, Geruch, sowie bleichende Wirkung auf Lackmustinctur und Indigolösung studirt werden können.

5. Concentrirte, farblose Salpetersäure, mit concentrirter Salzsäure gemischt, gibt für den Augenblick eine farblose Flüssigkeit, die aber schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, beim Erwärmen rascher, gelb, dann rothgelb wird, diese Mischung ist unter dem Namen Königswasser bekannt, sie hat die Eigenschaft, metallisches Gold aufzulösen, welches, wie bekannt, in Salzsäure, sowie in Salpetersäure allein nicht löslich ist. Das Königswasser riecht nach freiem Chlor und den niederen Stickstoffsauerstoffverbindungen.

Die quantitative Bestimmung der freien Salzsäure wird mit Normalalkali auf maassanalytischem Wege vorgenommen.

Sind organische Stoffe thierischen oder pflanzlichen Ursprunges auf freie Salzsäure zu untersuchen, so ist, wegen der grossen Verbreitung des Chlornatriums in solchen Objecten, gerathen, von vornherein die freie Salzsäure durch einen Destillationsprocess von den Chloriden zu trennen, man kann dann das Destillat ohne Beeinträchtigung durch Chloride prüfen. Die organischen Objecte werden mit destillirtem Wasser ausgelaugt und die so erhaltene sehr verdünnte, filtrirte Lösung wird zunächst in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade concentrirt: es kann dies anstandslos geschehen, da, wie schon früher angegeben wurde, verdünnte Salzsäure beim Erhitzen Wasser abgibt, bis sie sich zu einem Gehalte von ungefähr 20% Chlorwasserstoff concentrirt hat. Die concentrirte Flüssigkeit wird dann in einer tubulirten Retorte oder in einer entsprechend adjustirten Kochflasche der Destillation unterworfen, das Destillat wird in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen. Das Erhitzen der Retorte oder Kochflasche geschieht entweder in einem Sandbade oder auf einem Drahtnetze, es ist nothwendig, die Temperatur nicht über 120° C. steigen zu lassen, um Verkohlung und Bildung brenzlicher Destillationsproducte zu verhindern, ferner ist es sehr zu empfehlen, gegen Ende der Destillation einen langsamen Luftstrom durch den Destillationsapparat zu leiten, der die Salzsäuredämpfe aus dem Destillationsgefässe fortschafft und in die Vorlage überführt.

Bei Untersuchungen auf freie Salzsäure hat man im Gedächtnisse zu behalten, dass die freie Salzsäure einen normalen Bestandtheil des menschlichen Magensaftes ausmacht und dass deshalb die Untersuchungen zur Erlangung eines quantitativen Resultates eingeleitet werden müssen; man hat demnach das Auslaugen der Untersuchungsobjecte bei Vermeidung eines jeden Verlustes vorzunehmen, die erhaltene Flüssigkeit zu messen, das schliesslich resultirende Destillat wieder zu messen und in einem bestimmten Theile desselben die Salzsäure massanalytisch zu bestimmen.

Die grosse Verbreitung des Kochsalzes, sowie anderer Chloride in allen drei Naturreichen macht, wie leicht begreiflich, die Untersuchung exhumirter, längere Zeit begrabener Leichentheile werthlos, da man in denselben freie Salzsäure nicht mehr finden kann, dieselbe wird nämlich von dem durch die Fäulniss gebildeten Ammoniak sofort gebunden.

Aetzkali.

Das Aetzkali, auch Kaliumhydroxyd, Kalihydrat, Kali causticum, Lapis causticus chirurgorum, Aetzstein genannt, ist im reinen Zustande eine weisse, krystallinische durchscheinende Substanz vom specifischen Gewichte 2·04, welche im Handel entweder in unregelmässig geformten Bruchstücken oder in Stangen vorkommt. Das Aetzkali zieht aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure an und zerfliesst daher, wenn es längere Zeit mit der Luft in Berührung bleibt, mit Wasser übergossen, löst es sich rasch unter lebhafter Erwärmung auf, ebenso ist es in Weingeist leicht löslich, die Lösung führt den Namen Kalilauge; dieselbe ist eine farblose Flüssigkeit, ohne Geruch [1]), von auffallend laugenhaft-ätzendem Geschmacke (selbst bei grosser Verdünnung) und stark alkalischer Reaction, rothes Lackmuspapier wird blau, Curcumapapier intensiv braun gefärbt. Das specifische Gewicht der Kalilauge wächst mit dem Gehalte an Aetzkali, wie die folgende Tabelle zeigt:

Specif. Gew. bei 15° C.	Procentgehalt an Kaliumhydroxyd	Specif. Gew. bei 15° C.	Procentgehalt an Kaliumhydroxyd
1·009	1	1·349	35
1·041	5	1·411	40
1·083	10	1·472	45
1·128	15	1·539	50
1·177	20	1·604	55
1·230	25	1·667	60
1·288	30		

[1]) Die gewöhnliche Kalilauge besitzt einen sehr schwachen, eigenthümlichen, charakteristischen Laugengeruch, der offenbar durch die Einwirkung auf organische Substanzen entsteht, die als Staub aus der Luft oder auf andere Weise in die Lauge gelangen.

Wie schon sein Name aussagt, wirkt das Aetzkali auf thierische Substanzen ätzend und zerstörend ein. Haut und andere thierische Substanzen, wie Schafwolle, werden von Kalilauge gelöst.

Das käufliche Aetzkali, sowie die käufliche Kalilauge enthalten in der Regel beträchtliche Mengen von anderen Verbindungen als Verunreinigung, so kohlensaures, schwefelsaures, kieselsaures Kalium, Chlorkalium, Aluminiumoxyd, bisweilen auch salpetersaures und salpetrigsaures Kalium; die Lauge ist meistens von einem geringen Gehalt an organischen Stoffen gelb gefärbt und enthält in der Regel ganz beträchtliche Mengen von kohlensaurem Kali neben dem Aetzkali.

Die Kalilauge zeigt, wie schon erwähnt, gegen Lackmus- und Curcumafarbstoff alkalische Reaction, dieselbe zeigen aber auch die Lösungen des kohlensauren Kaliums. Wenn man eine Lösung von Aetzkali mit Chlorbaryum versetzt, so zeigt die resultirende Flüssigkeit nach wie vor alkalische Reaction, anders verhält sich die Lösung des kohlensauren Kaliums, diese zerlegt das Chlorbaryum, es entsteht unlösliches kohlensaures Baryum und neutral reagirendes Chlorkalium, es kann demnach durch Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum zu einer Lösung von kohlensaurem Kalium die alkalische Reaction aufgehoben werden, was bei der Lösung von Aetzkali nicht stattfindet. Diese Reaction ist demnach zur qualitativen Unterscheidung und zur quantitativen Trennung von Aetzkali und kohlensaurem Kalium zu verwenden.

Aus einer Auflösung von Quecksilberchlorid fällt Kalilauge einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd, der im Ueberschusse des Fällungsmittels sich nicht löst.

Salpetersaures Silber wird durch Kalilauge gefällt, es entsteht ein schwarzer im Ueberschusse des Füllungsmittels unlöslicher Niederschlag von Silberoxyd.

In den Lösungen von Alaun und anderen Aluminiumsalzen erzeugt Kalilauge einen farblosen, durchscheinenden, voluminösen Niederschlag, der sich im Ueberschusse der Kalilauge auflöst.

Aus den Auflösungen der Zinksalze wird durch Kalilauge ein weisser Niederschlag von Zinkoxydhydrat abgeschieden, der im Ueberschusse von Kalilauge löslich ist.

Kalilauge liefert, wenn sie nicht zu verdünnt ist, auf Zusatz einer überschüssigen Menge concentrirter Weinsäurelösung einen farblosen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Kalium (Weinstein), diese Reaction zeigen auch lösliche Kalisalze.

Platinchlorid erzeugt in der mit Salzsäure neutralisirten Kalilauge, sowie in den Lösungen von Kalisalzen, wenn dieselben nicht allzu verdünnt sind, einen hellgelben krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, derselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich.

Die ungefärbte Flamme des Bunsen'schen Brenners, sowie die Weingeistflamme werden durch Aetzkali, sowie durch Kalisalze

blass violett gefärbt, die so gefärbte Flamme zeigt bei der Untersuchung mit dem Spectralapparate die charakteristischen Linien, welche auf der Spectraltafel (2, Kaliumspectrum) verzeichnet sind. Festes Aetzkali, sowie Kalilauge können nach den angegebenen Reactionen leicht erkannt werden, die Bestimmung ihres Gehaltes an reinem Aetzkali bietet, wenn sie auf maassanalytischem Wege nach der auf Seite 123 verzeichneten Methode vorgenommen wird, gar keine Schwierigkeit. ebenso ist es leicht die in einer Kalilauge enthaltene Menge von Aetzkali neben dem darin vorhandenen kohlensauren Kalium auf maassanalytischem Wege zu bestimmen nach der Methode, welche auf Seite 126 beschrieben ist.

Wegen der schon erwähnten grossen Verwandtschaft des Aetzkalis zur Kohlensäure und zu andern Säuren, ist es in den meisten Fällen von Vergiftungen durch Kalilauge nicht möglich. in dem Mageninhalt, in Speiseresten oder in Leichentheilen Aetzkali nachzuweisen und nur selten gelingt dies, nämlich, wenn grössere Quantitäten des ätzenden Giftes angewendet wurden und das Untersuchungsobject bald nach geschehener That in die Hände des Chemikers gelangt, bevor noch durch die Kohlensäure der Luft eine vollständige Umwandlung in kohlensaures Kalium stattgefunden hat. Der ärztliche Befund nach Vergiftungen mit Aetzkali oder ätzenden Alkalien überhaupt ist übrigens so charakteristisch, dass die chemische Untersuchung in der Regel nur dazu dient, eine Bestätigung desselben abzugeben.

Sind die genannten Objecte auf Aetzkali zu untersuchen, so prüft man vor allem mit dem Lackmuspapier. sowie mit dem Curcumapapier die Reaction: ist dieselbe nicht entschieden alkalisch. so sind weder ätzende, noch kohlensaure Alkalien vorhanden, ist die Reaction alkalisch, so wird die zerkleinerte Substanz in einer Flasche mit starkem Weingeist (90% bis 95%) übergossen, die Flasche verstopft und durch einige Stunden hingestellt, worauf man filtrirt.

Der Alkohol löst das Aetzkali. aber auch durch dessen Vermittlung reichlich organische Substanzen auf, das Filtrat muss daher, wenn das Untersuchungsobject wirklich Aetzkali enthielt. stark alkalisch reagiren; da man mit demselben wegen des grossen Alkoholgehaltes die weiteren Reactionen nicht gut ausführen kann. so wird der Alkohol abdestillirt, die restirende Flüssigkeit in einer Silberschale zur Trockene verdampft und der Trockenrückstand behufs Zerstörung der organischen Substanz vorsichtig über freiem Feuer erhitzt. Meistens wird in der Silberschale das Kali als kohlensaures Salz zurückbleiben: für alle Fälle ist der Inhalt der Silberschale nach dem Glühen mit Wasser auszulaugen und die wässrige Lösung weiter auf Kali mit den angegebenen Reagentien und Methoden zu prüfen. — Die Untersuchung exhumirter Leichentheile auf Aetzkali wird nach dem. was im Vorhergehenden gesagt wurde, wohl immer resultatlos sein.

Chlorsaures Kalium.

Das chlorsaure Kalium, auch Berthollet's Salz und im gewöhnlichen Leben „Chlorkali" genannt, krystallisirt in farblosen Tafeln oder Blättchen, welche herbe, kühlend, unangenehm salpeterähnlich schmecken, es löst sich im Wasser, nicht in absolutem Alkohol, sehr schwer in 80% Weingeist. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 3·3 Theile, bei 15° C. 6 Theile, bei 35° C. 12 Theile, bei 50° C. 19 Theile, bei 75° C. 36 Theile von dem Salze; bei 16° C. löst sich 1 Gewichtstheil des Salzes in 120 Gewichtstheilen von 80% Weingeist, die Lösungen reagiren neutral. Durch folgende Reactionen kann das chlorsaure Kalium erkannt werden.

1. In einer Eprouvette über freiem Feuer erhitzt, schmilzt das Salz ungefähr bei 360° C. unter Entwicklung von Sauerstoff, den man mit einem glimmenden Holzspahn nachweisen kann, im Rückstande bleibt Chlorkalium, das im Wasser gelöst auf Chlor, und vor der Flamme auf Kalium geprüft wird.

2. Auf glühende Kohle geworfen, verpufft das Salz unter Entwicklung der violetten Kaliflamme; mischt man chlorsaures Kalium mit gepulverter Kohle, oder mit Schwefelblumen, oder mit Zuckerpulver, so erhält man Gemenge, die sich beim Berühren mit einem glimmenden Körper entzünden und unter lebhafter Lichtentwicklung verbrennen, die Gemenge von Schwefel und Zucker mit chlorsaurem Kali entzünden sich auch, wenn man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure darauf tropft; die letztere erzeugt nämlich Unterchlorsäure, welche das Gemische entzündet.

3. Chlorsaures Kalium mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, liefert Chlorperoxyd oder Unterchlorsäure (ClO_2), welches als tief gelb gefärbtes, nach Chlor und zugleich nach gebranntem Zucker riechendes, sehr leicht zersetzliches, explosives Gas entweicht, die Schwefelsäure färbt sich dabei von dem Gas intensiv gelb.

4. Chlorsaures Kalium wird durch concentrirte Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch mässig verdünnte Salzsäure in der Wärme zersetzt unter Entwicklung von Chlor und etwas Unterchlorsäure, die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv grüngelb und es entweicht reichlich Chlorgas.

5. Versetzt man eine wässerige Lösung von chlorsaurem Kalium mit Indigolösung und fügt man darauf etwas verdünnte Schwefelsäure zu, so bleibt die Flüssigkeit unverändert blau; wenn man aber dann eine wässerige Lösung von schwefeliger Säure oder von schwefligsaurem Natrium zutropft, so wird die blaue Flüssigkeit entfärbt. Die schweflige Säure entzieht nämlich der Chlorsäure Sauerstoff und erzeugt entweder eine niedere Chlorsauerstoffverbindung oder wohl gar freies Chlor, welche den Indigo oxydiren und dabei entfärben. — Diese Reaction ist sehr empfindlich.

Die unter 3, 4 und 5 aufgeführten Reactionen kommen den chlorsauren Salzen im Allgemeinen, d. h. nicht nur dem chlorsauren

Kalium zu; die Reactionen, welche unter 1 und 2 angegeben sind, werden zum Theile auch von anderen chlorsauren Salzen geliefert, aber nicht die Flammenfärbung, welche speciell dem Kalium eigenthümlich ist.

Wenn chlorsaures Kalium im reinen Zustande oder nur mit unorganischen Stoffen gemengt vorliegt, so hält es nicht schwer, durch die mitgetheilten Reactionen dasselbe zu erkennen; soll dieses Salz nach einer Vergiftung im Erbrochenen, im Magen- oder Darminhalt, in den Leichentheilen, im Blut oder im Harne [1]) nachgewiesen werden, so verfährt man auf folgende Weise: Blut, Mageninhalt, Darminhalt, sowie zerkleinerte Organe werden in kochendes Wasser eingetragen, die Flüssigkeit wird, wenn sie nicht schon sauer reagirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, weiter erhitzt und durch etwa 1 Minute im Kochen erhalten, um die Eiweisskörper zu coaguliren; Harn, der nach Vergiftungen mit chlorsaurem Kalium in der Regel Eiweiss enthält, wird mit Essigsäure angesäuert und zum Kochen erhitzt, wobei sich das Eiweiss geronnen abscheidet. Die Flüssigkeiten werden filtrirt und die klaren Filtrate auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen verdampft, worauf man abkühlen und mehrere Stunden an einem kühlen Orte ruhig stehen lässt; ist die Menge des in dem Untersuchungsobjecte enthaltenen chlorsauren Kaliums nur einigermassen erheblich, so scheidet es sich aus der concentrirten Flüssigkeit beim Abkühlen krystallinisch aus, die Krystalle können von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fliesspapier abgetrocknet und zu den oben angeführten Reactionen verwendet werden; findet eine Ausscheidung von krystallisirtem chlorsaurem Kalium nicht statt, so muss man sich damit begnügen, das letztere nach den unter 4 und 5 angeführten Reactionen nachzuweisen.

Aetznatron.

Das Aetznatron, Natriumhydroxyd, im gewöhnlichen Leben auch wohl Laugenstein genannt, zeigt sowohl in seinem Aussehen, als auch in den meisten Reactionen die grösste Aehnlichkeit mit dem Aetzkali. Es ist eine weisse, durchscheinende krystallinische Masse vom specifischen Gewichte 2·13, welche im Wasser und Weingeist leicht löslich ist, es zieht begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an und zerfliesst daher an feuchter Luft. Sowie das Aetzkali kommt es in Stücken oder Stangen im Handel vor. Die Lösung, Natronlauge, auch Laugenessenz genannt, zeigt

---

[1]) Nur in frischen Fällen gelingt der Nachweis; in den nach der Vergiftung entleerten Harnportionen sind bisweilen ganz beträchtliche Mengen von unverändertem chlorsauren Kalium enthalten, während in anderen Fällen die Hauptmenge dieses Salzes beim Durchgange durch den Organismus zu Chlorkalium reducirt wird. Wenn von der Einführung des Giftes bis zum Tode mehrere Tage verstrichen sind, so findet man im Blute sowie in den Organen nichts mehr davon.

bei 15° C. je nach dem Gehalt an Aetznatron folgende specifischen Gewichte.

Specif. Gew. bei 15° C.	Procentgehalt an Aetznatron	Specif. Gew. bei 15° C.	Procentgehalt an Aetznatron
1·012	1	1·384	35
1·059	5	1·437	40
1.115	10	1·488	45
1·170	15	1·540	50
1·225	20	1·591	55
1·279	25	1·643	60
1·332	30		

Die Natronlauge wird im Haushalte vielfach angewendet, eine Lauge, deren specifisches Gewicht 1·02 nicht übersteigt, ist auch für den Kleinhandel erlaubt; leider wird sehr häufig viel concentrirtere Lauge an die Parteien abgegeben und dadurch werden zumeist in grossen Städten die häufigen Unglücksfälle, welche besonders Kinder treffen, veranlasst; die käufliche Lauge ist von einem Gehalte an organischer Substanz gelb gefärbt, sie enthält neben Aetznatron gewöhnlich kohlensaures und schwefelsaures Natrium, sowie Kochsalz.

Das Aetznatron verhält sich gegen thierische Substanzen, gegen Pflanzenfarben, gegen Quecksilberchlorid, salpetersaures Silber, Alaun und Zinksalze gerade so, wie das Aetzkali; dagegen besteht ein wesentlicher Unterschied in dem Verhalten gegen Weinsäure, sowie gegen Platinchlorid und in der Flammenfärbung. Natriumverbindungen werden durch Weinsäure und durch Platinchlorid nicht gefällt, die farblose Flamme des Bunsen'schen Brenners, sowie die Weingeistflamme werden durch Natriumverbindungen intensiv gelb gefärbt und ergeben bei der Beobachtung das Natriumspectrum (siehe Spectrum 3 auf der Spectraltafel).

Die quantitative Bestimmung des Aetznatrons in reiner Lösung, sowie neben kohlensaurem Natron geschieht genau so, wie dies beim Aetzkali angegeben worden ist.

Was den Nachweis des Aetznatrons in Leichentheilen etc. betrifft, so gilt für die Abscheidung alles das, was für das Aetzkali gesagt wurde.

Ammoniak.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von heftig stechendem Geruch und alkalischem Geschmack, es reizt heftig zu Thränen, sein specifisches Gewicht ist 0·5967 (Luft = 1), seine Reaction alkalisch; es wird vom Wasser, sowie von Weingeist begierig absorbirt:[1])

[1]) 1 Volumen Wasser nimmt auf: bei 0° 1050 Vol., bei 10° C. 813 Vol., bei 15° C. 727 Vol., bei 20° C. 654 Vol. Ammoniakgas.

die wässerige Lösung, welche unter den Namen: Ammoniak- oder Aetzammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist, Ammonia pura liquida, Liquor ammonii caustici, Ammoniacum causticum solutum bekannt ist, findet in den chemischen Laboratorien, in den Apotheken, sowie in der Industrie eine sehr verbreitete Anwendung und ist deshalb Jedermann leicht zugänglich. Diese Ammoniakflüssigkeit ist farblos, von dem charakteristischen Geruch des Ammoniaks, selbst bei sehr starker Verdünnung, von alkalisch-ätzendem Geschmacke und von alkalischer Reaction, ihr specifisches Gewicht ist geringer, als das des Wassers und richtet sich selbstverständlich nach dem Ammoniakgehalte, wie die folgende Tabelle zeigt:

Specif. Gew. bei 14° C.	Procentgehalt an Ammoniak	Specif. Gew. bei 14° C.	Procentgehalt an Ammoniak
0·9959	1	0·8953	31
0·9790	5	5·8929	32
0·9593	10	0·8907	33
0·9414	15	0·8885	34
0·9251	20	0·8864	35
0·9106	25	0·8844	36
0·8976	30		

Auf thierische Gewebe wirkt die Ammoniakflüssigkeit, sowie das Gas ätzend, zerstörend, ähnlich wie Aetzkali und Aetznatron; wegen des heftigen Geruches, den das Ammoniak besitzt, gehören Vergiftungen mit demselben zu den Seltenheiten.

Zum Nachweis des Ammoniaks kann das folgende Verhalten desselben benützt werden:

1. Ammoniak, sowie kohlensaures Ammoniak besitzen den charakteristischen Geruch, der selbst bei sehr starker Verdünnung noch wahrgenommen werden kann; dieser Geruch verschwindet, wenn man dem ammoniakhältigen Objecte eine Säure bis zur sauren Reaction zusetzt, weil dann das Ammoniak neutralisirt wird und die Ammonsalze mit Ausnahme des Carbonates nicht riechen.

2. Ammoniakgas gibt mit Chlorwasserstoffgas dichte Nebel von Chlorammonium (Salmiak). Wenn man eine Substanz, die freies Ammoniak oder kohlensaures Ammon enthält, auf ein Uhrglas bringt, so dunstet von der Oberfläche Ammoniak ab, hält man nun über die Flüssigkeit einen Glasstab, der mit Salzsäure benetzt[1] ist, so dunstet von diesem etwas Salzsäure ab, die beiden Dämpfe treffen sich und bilden in Form dicker weisser Nebel Salmiak.

[1] Die Salzsäure darf nicht zu concentrirt sein, weil sie sonst für sich allein schon an der Luft raucht; man verdünnt sie daher so lange mit Wasser, bis sie eben nicht mehr raucht.

3. Ammoniak färbt rothes Lackmuspapier blau, Curcumapapier braun. Wenn man über die auf einem Uhrglase befindliche ammonhältige Flüssigkeit die befeuchteten Reagenspapiere hält, so tritt alsbald die alkalische Reaction, bewirkt durch die entweichenden Ammoniakdämpfe, auf.

4. Ammoniak liefert, mit Platinchlorid und Salzsäure versetzt, einen gelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid, der in Weingeist unlöslich ist und beim Glühen reines Platin hinterlässt.

5. Ammoniak erzeugt in dem Nessler'schen Reagens einen röthlichbraunen Niederschlag; die Reaction ist sehr empfindlich. Das Nessler'sche Reagens bereitet man auf folgende Weise: 2 Grm. Jodkalium werden in 5 Cbcm. Wasser gelöst, in diese Flüssigkeit wird unter gelindem Erwärmen so lange Quecksilberjodid eingetragen, bis dasselbe nicht mehr gelöst wird, darauf lässt man erkalten, verdünnt mit 20 Cbcm. Wasser, filtrirt und setzt 30 Cbcm. einer Kalilauge zu, die man durch Auflösen von 1 Gewichtstheil Aetzkali in 2 Theilen Wasser dargestellt hat. Sollte die Flüssigkeit nicht ganz klar sein, so lässt man sie absetzen und filtrirt sie dann durch ein mit destillirtem Wasser vorher gewaschenes Filter.

Bei sehr geringen Spuren von Ammoniak färbt das Nessler'sche Reagens nur gelb. Dem Niederschlage, welchen Ammoniak in dem Reagens erzeugt, wird die Zusammensetzung $HgJNH_2 + HgO$ zugeschrieben.

Die quantitative Bestimmung sowohl des freien, als des kohlensauren Ammoniaks wird auf maassanalytischem Wege mittelst Normalsäure vorgenommen (siehe Seite 123).

Der Nachweis von freiem Ammoniak in organischen Stoffen, wie z. B. Erbrochenem, Leichentheilen u. dgl. kann mit Erfolg nur dann begonnen werden, wenn diese Substanzen noch frisch, d. h. noch nicht durch Fäulniss zersetzt sind; es hätte für die Frage um eine Ammoniakvergiftung gar keinen Werth, wenn in einem bereits faulen Objecte Ammoniak nachgewiesen würde, weil ja das Ammoniak ein Product der Fäulniss der Eiweisskörper ist.

Die Untersuchungsobjecte werden vor Allem auf ihren Geruch und ihre Reaction geprüft; bei irgend nennenswerthen Ammoniakmengen wird dessen charakteristischer Geruch sofort auffallen und alkalische Reaction eintreten, dann wird man die Probe mit dem Glasstabe anstellen, der mit verdünnter Salzsäure benetzt ist und auch wohl mit dem befeuchteten Reagenspapier noch die Reaction der von dem Objecte entweichenden Dämpfe untersuchen.

In allen Fällen wird es sich ferner empfehlen, das Ammoniak rein abzuscheiden und an der reinen Substanz noch alle oben angegebenen Reactionen vorzunehmen; zu diesem Zwecke bringt man das Untersuchungsobject in eine geräumige Kochflasche, verschliesst dieselbe mit einem doppelt durchbohrten Kork, der ein

bis auf den Boden reichendes und ein knapp unter dem Stöpsel endendes Glasrohr trägt und leitet, während man auf dem Wasserbade auf circa 60° C. erwärmt, durch 1—2 Stunden aus einem Gasometer einen mässigen Strom von Luft, die vorher mehrere Waschflaschen mit Schwefelsäure passirte, hindurch: mit der Kochflasche ist dicht ein Peligot'scher Absorptionsapparat verbunden, der verdünnte Salzsäure enthält. Die durch Schwefelsäure gewaschene, ammoniakfreie Luft streicht durch das gelinde erwärmte Untersuchungsobject, nimmt das vorhandene Ammoniak auf und führt es in den Peligot'schen Absorptionsapparat, wo es von der Salzsäure gebunden wird. Nach Beendigung der Operation wird der Inhalt dieses Absorptionsapparates in eine Porcellanschale gegossen und darin auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet; der trockene Abdampfrückstand, welcher Salmiak ist, kann nun zur Prüfung mit Platinchlorid, ferner mit Nessler's Reagens direct zur Geruchsprobe, sowie zur Probe mit Salzsäure, aber nach Zusatz von Kalilauge, verwendet werden.

IV. Pflanzengifte.

Die uns mehr oder weniger genau bekannten organischen Verbindungen, welche die „wirksamen Principien" der Giftpflanzen ausmachen, werden als *Pflanzengifte* bezeichnet: sie gehören nach ihrer verschiedenen chemischen Zusammensetzung und nach ihrem sehr verschiedenen Verhalten gegen Reagentien verschiedenen Gruppen der organischen Chemie an, wie den Estern oder zusammengesetzten Aethern, den Phenolen, den Alkaloiden, Glycosiden, Bitterstoffen.

Erfahrungsgemäss sind für die gerichtlich-chemische Praxis aus dem grossen Gebiete der Pflanzengifte die Alkaloide und einige stickstofffreie Verbindungen, welche auf demselben Wege, wie die Alkaloide aus Gemengen abgeschieden werden können, am wichtigsten; es sollen daher in diesem Abschnitte nur eine Anzahl giftiger Alkaloide und ausser diesen das Picrotoxin und Digitalin behandelt werden.

Wenn auch gerichtliche Untersuchungen, bei denen es sich um den Nachweis von Pflanzengiften handelt, nicht so häufig vorkommen, wie Untersuchungen auf Metallgifte und Blausäure, so gehören sie doch keineswegs zu den Seltenheiten: denn einerseits ereignen sich häufig genug aus Unvorsichtigkeit oder Unkenntniss Vergiftungen mit Giftpflanzen (Schierling, Tollkirsche, Herbstzeitlose), anderseits haben Selbstmörder und Mörder besonders in den letzten Jahren recht oft Alkaloide, wie Morphin, Atropin, als Gift verwendet: diese Substanzen finden als Arzneimittel eine sehr ausgedehnte Anwendung und sind namentlich deshalb nicht überaus schwer zu beschaffen, es ist ferner eine selbst dem Laien bekannte Thatsache, dass sich Metallgifte und Blausäure sicher und ohne grosse Schwierigkeiten in Leichentheilen nachweisen lassen, während das Gleiche für die Pflanzengifte nicht gilt und

so mag wohl mancher Verbrecher ein giftiges Alkaloid anwenden, um die Constatirung einer stattgefundenen Vergiftung zu erschweren oder unmöglich zu machen.

Wenn die Pflanzengifte, von denen hier die Rede ist, im reinen Zustande vorliegen, so ist es leicht, jedes derselben mit Sicherheit zu erkennen, weil die Eigenschaften eines jeden Giftes aus dieser Gruppe genau bekannt sind und weil charakteristische Reactionen existiren. Anders verhält es sich aber, wenn diese Pflanzengifte in Speiseresten, frischen oder exhumirten Leichentheilen, oder in anderen Untersuchungsobjecten nachgewiesen werden sollen, wo sie mit grossen Mengen anderer, insbesondere thierischer oder pflanzlicher Substanzen gemengt sind; da können so bedeutende Schwierigkeiten auftreten, dass nur ein sehr erfahrener und in solchen Untersuchungen geübter Chemiker, der auch gewohnt ist, mit sehr kleinen Mengen von Substanz zu experimentiren, zu einem sicheren und verlässlichen Resultate gelangt. Diese Schwierigkeiten sind verursacht, wie folgt: Wegen des auffallenden Geschmackes wird zumeist nur eine verhältnissmässig geringe Quantität des Giftes einverleibt, diese veringert sich für den Chemiker noch dadurch, dass eine Vertheilung durch den ganzen Organismus erfolgt, von dem doch nur ein Theil verarbeitet werden kann, dass ferner ein Theil des Giftes durch den Lebensprocess zerstört wird, und dass endlich bei der Abscheidung des Giftes aus der Leiche oder einem anderen Untersuchungsobjecte, insbesondere aber bei der Reindarstellung desselben sehr bedeutende Verluste unvermeidlich sind; die Reindarstellung kann aber nicht umgangen werden, weil die meisten der Pflanzengifte nur dann die für sie charakteristischen Reactionen zeigen, wenn sie ganz rein sind. Bei der Fäulniss von Leichentheilen bilden sich stickstoffhaltige, basische Verbindungen, welche man als Fäulnissalkaloide, Leichenalkaloide oder Ptomaïne bezeichnet hat, dieselben verhalten sich gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien gerade so wie die Pflanzenalkaloide, ja manche von ihnen verhalten sich gegen Special-Reagentien sehr ähnlich einem oder dem anderen Pflanzenalkaloid.

Die vielfach ausgesprochene Meinung, dass die Pflanzengifte durch die Fäulniss in den Leichen zerstört werden, ist nach so manchen Erfahrungen, welche das Gegentheil gelehrt haben, sehr vorsichtig aufzunehmen, jedenfalls hat der Chemiker nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht die Berechtigung, zu behaupten, dass es unmöglich sei, in einer schon längere Zeit begrabenen Leiche ein Alkaloid nachzuweisen, wenn ein solches bei Lebzeiten in den Organismus gelangt war; denn es ist schon wiederholt gelungen, in exhumirten Leichen Strychnin, Morphin, Atropin nachzuweisen; erst im Jahre 1883 wurde von Dr. J. Mauthner und mir aus den ein Jahr nach der Beerdigung exhumirten Leichentheilen eines mit Belladonnawurzel vergifteten Mannes noch so viel Atropin abgeschieden, dass dasselbe an allen

seinen wichtigen chemischen Reactionen, sowie an seinen physiologischen Wirkungen erkannt werden konnte.

Was die Untersuchungen auf Pflanzengifte häufig wesentlich erleichtert, das ist der gegebene Hinweis auf eine bestimmte Substanz, so dass die ganze Arbeit auf die Abscheidung derselben concentrirt wird und ein langes Herumsuchen entfällt; die Wirkungen der Pflanzengifte treten nämlich meist rasch und sehr charakteristisch auf und werden deshalb sehr häufig von einem herbeigeholten Arzte beobachtet, der dann im Stande ist, dem Chemiker als Wegweiser bei der Untersuchung zu dienen. Ist eine Vermuthung auf ein bestimmtes Pflanzengift nicht vorhanden, muss also der Chemiker prüfend die ganze Reihe dieser Gifte durcharbeiten, dann können die Schwierigkeiten der Arbeit enorm gross, ja unüberwindlich werden. Untersuchungen, bei denen es sich um den Nachweis eines Alkaloides oder eines anderen Pflanzengiftes handelt, sollte nur ein mit solchen Arbeiten gut vertrauter, erfahrener Chemiker übernehmen, ein Anfänger oder ein minder Geübter wird in den meisten Fällen nicht an das gewünschte Ziel gelangen, nämlich mit Sicherheit die Anwesenheit oder Abwesenheit des Giftes zu constatiren.

Beim Nachweis der Pflanzengifte geht man im Allgemeinen so vor, dass man das Gift abscheidet, dann zuerst mit den sogenannten allgemeinen und hierauf erst mit den speciellen Reagentien prüft. Für das Verständniss der Methoden, nach denen Abscheidung und Nachweis erfolgt, ist deshalb erstens die Kenntniss des Verhaltens gegen Lösungsmittel und allgemeine Reagentien und ferner die Kenntniss der Specialreactionen erforderlich und deshalb sollen nunmehr dieselben behandelt werden, bevor wir die Methode der Abscheidung dieser Gifte aus Leichentheilen u. s. w. besprechen, u. zw. soll sich das Allgemeine zunächst nur auf die Alkaloide beziehen.

Die Alkaloide sind, wie schon früher Seite 54 angegeben wurde, stickstoffhaltige, organische Verbindungen, welche als mehr oder weniger complicirte Abkömmlinge des Ammoniaks betrachtet werden können, den chemischen Charakter von Basen besitzen und daher mit Säuren sich zu Salzen verbinden.

Nur einige Alkaloide sind unverändert flüchtig und lassen sich schon bei der Temperatur des siedenden Wassers mit Wasserdämpfen überdestilliren (obgleich ihr Siedepunkt weit höher liegt), wie Coniin, Nicotin; die Mehrzahl der Alkaloide ist unter gewöhnlichem Luftdrucke nicht unzersetzt flüchtig; erhitzt man daher diese letzteren, so wird ein grosser Theil zersetzt, ein geringer Theil destillirt oder sublimirt unzersetzt über.

Ueber die Löslichkeit der Alkaloide in den verschiedenen Medien ist Folgendes zu bemerken: Im Wasser sind die meisten Alkaloide schwer löslich, nur Nicotin und Colchicin machen eine Ausnahme, sie sind schon bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser leicht löslich; Alkohol (Aethylalkohol), sowie

Amylalkohol können als gute Lösungsmittel für alle Alkaloide betrachtet werden, sie lösen dieselben besonders in der Wärme leicht auf. Auch Aether, Petroleumäther, Benzol und Chloroform sind gute Lösungsmittel für Alkaloide, doch löst sich nicht jedes Alkaloid in jedem dieser Mittel, so z. B. ist krystallinisches Morphin in Aether kaum löslich.

Die Verbindungen der Alkaloide mit Säuren, also die Salze der Alkaloide sind entweder schon in reinem Wasser, oder in Wasser, das mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert ist, gut löslich, auch in absolutem und verdünntem Alkohol lösen sich die Salze der Alkaloide ziemlich leicht auf, während sie in Aether, sowie in Amylalkohol und den anderen genannten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. Durch die Löslichkeit der Alkaloidsalze in Alkohol ist es möglich, dieselben von Ammonsalzen, von den Salzen unorganischer Basen, sowie von anderen in Alkohol unlöslichen Stoffen, als Eiweisskörpern u. dgl. zu trennen, anderseits ist es möglich, aus der wässerigen Lösung eines Alkaloidsalzes Fette oder andere in Aether lösliche Substanzen zu entfernen, indem man diese Lösung mit Aether schüttelt; fast alle Salze der Alkaloide bleiben bei diesem Verfahren in der wässerigen Flüssigkeit zurück und gehen nicht in den Aether über, nur das Colchicin macht eine Ausnahme: dasselbe geht nämlich aus angesäuerter wässeriger Lösung beim Schütteln mit Aether oder Amylalkohol in diese Lösungsmittel über und in gleicher Weise verhalten sich Picrotoxin und Digitalin.

Aus den wässerigen Lösungen der Alkaloidsalze machen ätzende Alkalien, Ammoniak, sowie die kohlensauren Salze der Alkalien die Alkaloide frei, welche, wenn sie im Wasser oder im Ueberschuss des zugesetzten Alkalis nicht löslich sind, sich dann als Niederschläge abscheiden: manche, wie Morphium und Apomorphin lösen sich im Ueberschusse der alkalischen Laugen auf.

Wenn man die wässerigen Auflösungen der Alkaloidsalze mit Ammoniak oder Aetzkali übersättigt und dann mit Aether, Benzol, Chloroform oder Amylalkohol ausschüttelt, so geht das frei gewordene Alkaloid meistens in diese Lösungsmittel über [1]), wenn man nun umgekehrt die Lösung eines freien Alkaloides in einem der genannten Lösungsmittel mit angesäuertem Wasser schüttelt, so wandert das Alkaloid in die wässerige Flüssigkeit über, indem das im Wasser lösliche, im Aether u. s. w. unlösliche Alkaloidsalz entsteht.

Durch vorsichtiges Abdampfen der wässerigen Lösungen, welche Alkaloidsalze enthalten, gewinnt man diese, u. zw. meist deutlich krystallisirt, ebenso bleiben die freien Alkaloide meist krystallisirt zurück (falls sie überhaupt leicht krystallisiren), wenn man ihre Lösungen in Aether, Amylalkohol u. dgl. vorsichtig,

---

[1]) Morphin geht unter diesen Umständen nur spurenweise in Aether über.

d. h. in gelinder Wärme, oder, wo es angeht, bei gewöhnlicher Temperatur verdampft.

Es existirt, wie schon Seite 55 angeführt wurde, eine Reihe von Reagentien, mit denen die Alkaloide in ihren wässerigen, schwach angesäuerten Lösungen Niederschläge geben; diese Reagentien werden allgemeine Alkaloidreagentien genannt, viele von ihnen zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie selbst in sehr verdünnten Lösungen von Alkaloidsalzen noch Niederschläge oder doch deutlich wahrnehmbare Trübungen hervorbringen. Solche allgemeine Alkaloidreagentien sind: 1. *Phosphorwolframsäure* [1]), 2. *Phosphormolybdänsäure* [1]), 3. *Phosphorantimonsäure* [2]), 4. *Kaliumquecksilberjodid* [3]), 5. *Kaliumwismuthjodid* [4]), 6. *Kaliumcadmiumjodid,* 7. *Kaliumzinkjodid,* 8. *Kaliumplatincyanür,* 9. *Kaliumsilbercyanür,* 10. *Jod-Jodkalium* [5]), 11. *Gerbsäure,* 12. *Pikrinsäure,* 13. *Platinchlorid,* 14. *Goldchlorid,* 15. *Quecksilberchlorid.*

Das Verhalten der meisten dieser Reagentien gegen Lösungen von Alkaloiden ist schon Seite 55 besprochen worden, zur Ergänzung des dort Gesagten diene noch Folgendes: Die durch Phosphorantimonsäure erzeugten Niederschläge sind amorph, meistens weiss. Kaliumcadmiumjodid und Kaliumzinkjodid verhalten sich dem Kaliumquecksilberjodid ähnlich; sie erzeugen Niederschläge, die anfangs weiss und amorph sind, bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit aber gelblich und krystallinisch werden. Kaliumplatincyanür erzeugt in den Lösungen vieler Alkaloidsalze weisse, meist krystallinische Niederschläge, welche in heissem Wasser löslich sind, beim Erkalten sich aber wieder ausscheiden. Gerbsäure erzeugt in den meisten Alkaloidlösungen farblose oder gelbliche, flockige Niederschläge; eine Ausnahme macht das Morphin, dessen Lösungen durch Gerbsäure nicht gefällt werden. Pikrinsäure fällt aus den Lösungen der Alkaloide und Alkaloidsalze, wenn dieselben nicht zu verdünnt sind, gelbe

---

[1]) Diese beiden Reagentien sind käuflich zu haben und werden von chemischen Fabriken in ziemlich concentrirter Lösung geliefert, so dass man sie direct verwenden kann.

[2]) Dieses Reagens erhält man, indem man zu 3 Vol. einer concentrirten wässerigen Lösung von phosphorsaurem Natron 1 Vol. Antimonsuperchlorid unter fortwährendem Umschütteln zutropft.

[3]) Nach Mayer erhält man dieses Reagens durch Auflösen von 13·546 Grm. Quecksilberchlorid und 49·8 Grm. Jodkalium in so viel Wasser, dass die ganze Flüssigkeit 1 Liter ausmacht.

[4]) Die Lösung von Kaliumwismuthjodid stellt man am besten auf folgende Art dar: 1·5 Grm. frisch gefälltes basisch-salpetersaures Wismuth wird in 20 Cbcm. Wasser vertheilt, die Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt, worauf man 7 Grm. Jodkalium und zuletzt 20 Tropfen concentrirter Salzsäure zusetzt. Nach dem Erkalten kann die Flüssigkeit verwendet werden.

[5]) Ueber die Bereitung dieses Reagens siehe Seite 55.

Niederschläge, die entweder sofort, wenn sie entstehen, krystallinisch sind oder sich anfangs amorph, flockig abscheiden, aber bald krystallinisch werden. Quecksilberchlorid erzeugt in genügend concentrirten Lösungen von Alkaloiden und deren Salzen weisse oder gelbliche Niederschläge, die meistens bald krystallinisch werden.

Nicht jedes dieser Reagentien bringt mit jedem Alkaloid einen Niederschlag hervor, aber jedes Alkaloid wird doch durch eine Anzahl der Reagentien gefällt, so z. B. erzeugt Gerbsäure in einer Morphinlösung keinen Niederschlag, während Jodjodkalium, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid das Morphin fällen. Wenn es sich daher darum handelt, in einer Lösung die Anwesenheit eines Alkaloides zu constatiren, so müssen mehrere Proben dieser Lösung mit allen, oder doch mit den wichtigsten der angeführten allgemeinen Reagentien geprüft werden.

Special-Reactionen der Pflanzengifte.

Die Pflanzengifte werden bei gerichtlichen Untersuchungen aus den Untersuchungsobjecten stets im freien Zustande abgeschieden und möglichst von allen fremden Beimischungen gereinigt; an dem reinen Präparate werden dann alle Eigenschaften und Reactionen festgestellt, welche zur Bestimmung des betreffenden Giftes nothwendig sind, der Rest, welcher zu diesen Reactionen nicht verbraucht wurde, kann dem Gerichte als Beleg abgeliefert werden. Es sollen nun für jedes einzelne Gift dieser Classe die wichtigsten physikalischen Eigenschaften und die charakteristischen Reactionen, welche zur sicheren Erkennung desselben nothwendig sind, aufgezählt und auch das Vorkommen angefügt werden. Zuerst werden die beiden flüssigen und mit Wasserdämpfen flüchtigen Alkaloide Coniin und Nicotin und dann die übrigen, nicht unverändert flüchtigen Pflanzengifte in alphabetischer Ordnung behandelt.

Coniin.

Das *Coniin* ($C_8 H_{17} N$) findet sich, wahrscheinlich an Aepfelsäure gebunden, in allen Theilen des Schierlings (Conium maculatum L.), u. zw. am reichlichsten in den nicht ganz reifen Früchten. Es ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit [1]) von durchdringend widrigem, an Mäuseharn erinnernden, betäubenden, zu Thränen reizenden Geruche und scharfem, unangenehmen, tabaksähnlichen Geschmacke; sein specifisches Gewicht ist 0·886, es siedet unter gewöhnlichem Luftdrucke bei 163·5° C. und kann im Wasserstoffstrome unverändert

[1]) Bei Abschluss der Luft und des Lichtes bleibt das Coniin farblos und unverändert, bei Luftzutritt aber zersetzt es sich bald; es wird allmälig gelb, dann braun, dickflüssig und geht schliesslich in eine harzige, bitter schmeckende Substanz über, die im Wasser und Aether schwer, im Weingeist leicht löslich ist.

überdestillirt werden, während eine Destillation bei Luftzutritt Braunfärbung und theilweise Zerstörung des Alkaloides zur Folge hat. Auch bei gewöhnlicher Temperatur ist das Coniin in erheblichem Grade flüchtig, wodurch sein intensiver Geruch bedingt wird. Es ist brennbar, an der Luft angezündet, verbrennt es mit stark leuchtender und russender Flamme.

Im Wasser ist das Coniin nur wenig löslich, kaltes Wasser löst ungefähr 1%, heisses Wasser bedeutend weniger auf, deshalb wird eine kalt gesättigte, klare Coniinlösung beim Erwärmen trübe; diese Eigenschaft ist charakteristisch und kann, da sie dem Nicotin nicht zukommt, als ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal benützt werden. Das Coniin selbst löst bei niederer Temperatur ungefähr $^1/_4$ seines Gewichtes, bei —5° C. sogar etwas mehr, als sein gleiches Gewicht an Wasser auf.

Weingeist, Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol, Aceton und viele ätherische Oele lösen das Coniin leicht auf, von Weingeist scheint es in allen Verhältnissen gelöst zu werden, eine Lösung von 1 Theil Coniin in 4 Theilen Weingeist mischt sich mit Wasser, Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_6$ seines Gewichtes an Coniin auf. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösungen bleibt das Coniin in Form gelblich gefärbter, öliger Tropfen zurück.

Das Coniin ist optisch activ, es ist rechtsdrehend, sein specifisches Drehungsvermögen ist $\alpha(D) = 10{\cdot}63^0$.

Die wässerige Lösung des Coniins reagirt stark alkalisch, rothes Lackmuspapier wird davon gebläut, Curcumapapier gebräunt, auch von einer weingeistigen Coniinlösung wird Curcumapapier bleibend rothbraun gefärbt.

Säuren gegenüber verhält sich das Coniin als starke Base, es neutralisirt dieselben und bildet die entsprechenden Coniinsalze, welche im Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfliesslich und deshalb schwer krystallisirt zu erhalten sind. Die trockenen Coniinsalze sind geruchlos, ihre Lösungen aber riechen schwach nach Coniin und sind sehr unbeständig, besonders wenn sie etwas freie Säure enthalten; sie färben sich an der Luft bald roth, dann nach einander violett, grün und blau; in der Wärme geht die Zersetzung viel rascher vor sich, die Lösungen werden bald braun und scheiden braune Flocken ab. In Weingeist sind die Coniinsalze leicht löslich, in Aether nur spurenweise löslich, in Petroleumäther und Benzol sind sie unlöslich. Wenn man ein Coniinsalz mit Kalilauge oder Natronlauge versetzt, so wird das Alkaloid frei, und es tritt dessen charakteristischer Geruch auf; hat man diese Reaction mit der wässerigen Lösung eines solchen Salzes vorgenommen, so kann man derselben das frei gemachte Coniin durch Ausschütteln mit Aether, Petroleumäther, Benzol oder Chloroform entziehen, ebenso kann man das Coniin durch Destillation gewinnen, die zweckmässig, um erheblichen Verlust durch Zersetzung zu vermeiden, im Wasserstoffstrome ausgeführt wird. Das Alkaloid geht mit den Wasserdämpfen über, war in der Lösung ein Ammoniaksalz enthalten, so findet sich im Destillate selbstverständlich auch Ammoniak;

um dieses vom Coniin zu trennen, neutralisirt man das Destillat mit reiner Oxalsäure, dampft die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockene ab und extrahirt den trockenen Abdampfrückstand mit Alkohol, welcher das oxalsaure Coniin löst, das oxalsaure Ammon aber ungelöst lässt; durch Verdunsten der filtrirten alkoholischen Lösung gewinnt man dann reines oxalsaures Coniin.

Wird etwas Coniin in einem Uhrglase mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt, so entsteht salzsaures Coniin, welches, wenn die Lösung an der Luft allmälig eintrocknet, in der Form von nadel- oder säulenförmigen, mikroskopisch kleinen Krystallen zurückbleibt, die sternförmig gruppirt oder balkengerüstähnlich in einander gewachsen sind, manchmal auch dendritisch, moos- oder schilfartig aussehen. Dragendorff hat diese Krystalle zuerst beschrieben und gezeigt, dass dieselben doppelbrechend sind, daher, mit dem Polarisationsmikroskope betrachtet, ein prachtvolles Farbenspiel zeigen. Wenn man die Krystalle des salzsauren Coniins anhaucht, so zerfliessen sie und es entwickelt sich der Coniingeruch; die zerflossene Masse wird bald wieder krystallinisch, wenn sie einige Zeit in einem Exsiccator über Chlorcalcium oder Schwefelsäure verweilt. Bei längerem Stehen an der Luft zersetzen sich die Krystalle des salzsauren Coniins und zeigen dann nicht mehr die beschriebenen Erscheinungen, sie müssen deshalb frisch, sofort nachdem sie bereitet wurden, untersucht werden. Die Krystalle von Chlorammonium, welche dem salzsauren Coniin häufig beigemengt sind [1]), kann man leicht unterscheiden, da sie in regulären Formen krystallisiren und nicht doppelbrechend sind.

Gegen die allgemeinen Reagentien ist das Coniin zum Theile sehr empfindlich. Kaliumquecksilberjodid gibt bei einer Verdünnung von 1:800 noch eine erkennbare Trübung, Kaliumwismuthjodid bei der Verdünnung von 1:4000 deutliche Trübung, bei 1:2000 starken orangerothen Niederschlag; Phosphormolybdänsäure gibt bei der Verdünnung von 1:1000 einen starken gelblichen Niederschlag; Jodjodkalium gibt bei der Verdünnung von 1:8000 noch einen kermesfarbenen Niederschlag, bei 1:10.000 erfolgt noch Trübung. Gerbsäure trübt 1% Coniinlösungen nur schwach, ebenso Platinchlorid, wenn die Lösung säurefrei ist; Goldchlorid, sowie Quecksilberchlorid fällen 1% Coniinlösungen nicht, die Lösung muss, wenn diese Reagentien wirken sollen, concentrirter sein (Dragendorff).

Für den Nachweis des Coniins bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen werden nach dessen Abscheidung am besten verwerthet: der flüssige Aggregatzustand, die Flüchtigkeit, der charakteristische Geruch, die geringe Löslichkeit im Wasser, die Trübung der kalt gesättigten wässerigen Lösung beim Erhitzen, das Verhalten gegen Salzsäure, die Eigenschaften der salzsauren Verbindung, endlich das Verhalten gegen die allgemeinen Reagentien.

---

[1]) Das aus den Untersuchungsobjecten abgeschiedene Coniin ist nämlich in der Regel ammoniakhältig, bei der Umwandlung in die salzsaure Verbindung entsteht dann natürlich auch Chlorammonium.

Nicotin.

Das *Nicotin* ($C_{10}H_{14}N_2$) ist der giftige Bestandtheil des Tabaks (verschiedene Arten von Nicotiana, wie N. Tabacum, rustica, macrophylla, glutinosa). Im reinen Zustande repräsentirt es eine farblose [1]) leicht bewegliche Flüssigkeit, die besonders beim Erwärmen intensiv nach Tabak riecht und einen scharfen, brennenden, lange haftenden Geschmack besitzt. Sein specifisches Gewicht ist 1·018, es ist linksdrehend, sein specifisches Drehungsvermögen beträgt $\alpha(D) = -161{\cdot}55^0$, bei 146^0 beginnt es langsam zu destilliren, kocht aber erst bei 240^0 bis 250^0 unter theilweiser Zersetzung, mit Wasserdämpfen kann es, zumal bei Abschluss der Luft, unverändert überdestillirt werden, auch bei gewöhnlicher Temperatur ist es schon merklich flüchtig.

Vom Wasser wird das Nicotin in jedem Verhältnisse gelöst, festes Aetzkali scheidet es aus der wässerigen Lösung ab, Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol und Amylalkohol lösen Nicotin leicht auf, beim Verdunsten der Lösungen bleibt es als gelbe ölige Flüssigkeit zurück. Die Lösungen reagiren stark alkalisch.

Mit Säuren verbindet sich das Nicotin zu Salzen, welche sowohl im Wasser als im Weingeist leicht löslich, im Aether (mit Ausnahme des essigsauren Salzes) dagegen unlöslich sind. Beim Eindampfen der wässerigen Lösungen von Nicotinsalzen findet Zersetzung statt, es geht Nicotin weg. Kalilauge scheidet aus Nicotinsalzlösungen das freie Alkaloid ab, welches durch Ausschütteln der Lösung mit Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol in diese Lösungsmittel übergeführt werden kann, auch durch Destillation lässt es sich gewinnen wie das Coniin; das oxalsaure Nicotin ist in Alkohol löslich und lässt sich daher von dem darin unlöslichen oxalsauren Ammon trennen.

Das salzsaure Nicotin bleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung als eine gelbe, amorphe, firnissartige Masse zurück, welche erst nach längerer Zeit, wahrscheinlich in Folge eingetretener Zersetzung, krystallisirt; die Krystalle sind dann nicht mehr salzsaures Nicotin, sondern rühren von einem Zersetzungsproducte her. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Nicotin wesentlich vom Coniin.

Die allgemeinen Reagentien bringen in den Lösungen der Nicotinsalze noch bei grossen Verdünnungen Niederschläge oder wenigstens Trübungen hervor, so: Kaliumquecksilberjodid bei der Verdünnung von 1:15.000 noch Trübung, Kaliumwismuthjodid bei 1:40.000 noch deutliche Trübung, Phosphormolybdänsäure bei 1:40.000 schwache Trübung, Jodlösung fällt kermesfarben, Gerbsäure weiss, die Grenze der Reaction liegt bei der Verdünnung von 1:500. Goldchlorid fällt einen gelben flockigen, in Salzsäure schwer löslichen Niederschlag; bei einer Verdünnung von 1:10.000 erscheint erst nach längerem Stehen wahrnehmbare Trübung.

Quecksilberchlorid erzeugt bei 1:1000 noch eine weissliche Trübung. Platinchlorid erzeugt in den neutralen Nicotinsalzlösungen einen

---

[1]) An der Luft wird es bald gelb und verharzt wie das Coniin.

röthlichgelben, in Wasser schwer löslichen, in Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag, der in heissem Wasser sich löst und nach dem Erkalten herauskrystallisirt, bei einer Verdünnung von 1:5000 entsteht nur eine Trübung (Dragendorff).

Wird eine ätherische Nicotinlösung mit einer Lösung von Jod in Aether versetzt, so scheidet sich meist zuerst ein dunkles Oel aus, das allmälig krystallinisch wird und dann setzen sich aus der Lösung grosse nadelförmige Krystalle ab, die im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden Lichte blau sind (Roussin's Krystalle).

Das Nicotin theilt manche Eigenschaften mit dem Coniin, ist aber von demselben ziemlich leicht und jedenfalls ganz sicher zu unterscheiden durch den charakteristischen Geruch, die leichte Löslichkeit im Wasser, durch die amorphe Beschaffenheit der salzsauren Verbindung, besonders aber auch dadurch, dass die Nicotinsalzlösungen selbst bei grosser Verdünnung durch Goldchlorid und Platinchlorid gefällt werden, was bei den Coniinsalzen nur erfolgt, wenn die Lösung viel concentrirter ist.

Aconitin.

In den verschiedenen Aconitum-Arten sind drei verschiedene Alkaloide enthalten, nämlich das *Aconitin* ($C_{33}H_{43}NO_{12}$), das *Pseudoaconitin* ($C_{36}H_{49}NO_{12}$) und das *Pikraconitin* ($C_{31}H_{45}NO_{10}$), von denen das letztere nicht giftig ist, während die beiden ersten als heftige Gifte wirken. Die Wurzeln von *Aconitum Napellus* enthalten vorwiegend Aconitin und nur wenig Pseudoaconitin, die Wurzeln von *Aconitum ferox* dagegen viel Pseudoaconitin und wenig Aconitin. Im Handel kommen drei Sorten von Aconitin vor: das deutsche, das englische und das französische; für die Praxis haben nur diese Präparate Bedeutung, da man mit den absolut reinen Alkaloiden kaum jemals bei gerichtlichen Untersuchungen etwas zu thun hat.

Das deutsche Aconitin, welches aus den Wurzelknollen von Aconitum Napellus dargestellt wird, ist ein Gemenge von Aconitin, etwas Pseudoaconitin, wenig Pikraconitin und grösseren oder geringeren Mengen von Zersetzungsproducten dieser leicht zersetzbaren Basen, welche sich bei der Darstellung des Präparates bilden. Es ist ein farbloses oder schwach gelbliches, geruchloses, amorphes Pulver, von bitterem, scharf brennenden Geschmacke; in kaltem Wasser ist es schwer löslich, in siedendem Wasser schmilzt es zunächst zu einer braunen harzartigen Masse und löst sich dann leichter als in kaltem Wasser auf; 1 Theil Aconitin löst sich in 50 Theilen siedenden Wassers, in $4^1/_4$ Theilen Alkohol, in 2·6 Theilen Aether, in 2·6 Theilen Chloroform, in Petroleumäther ist es unlöslich, die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch.

Mit Säuren bildet das Aconitin Salze, von denen einige, besonders aber das salpetersaure Salz, gut krystallisiren; aus den Lösungen der Salze wird das Aconitin durch Ammoniak, sowie durch Aetzkali frei gemacht und als amorpher Niederschlag abgeschieden, der sich im Ueberschusse des Ammoniaks löst, in überschüssigem Alkali aber nicht löst.

Gegen die allgemeinen Reagentien verhalten sich die Lösungen des Aconitins und seiner Salze in folgender Weise: Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid und Goldchlorid erzeugen noch in sehr verdünnten Lösungen Niederschläge, wogegen Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure nur concentrirte Aconitinlösungen fällen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Aconitin leicht auf, die Lösung ist sofort gelb gefärbt und ändert ganz allmälig im Verlaufe von einigen Stunden ihre Farbe durch Gelbroth in Rothbraun und endlich in Violett.

Eine Lösung von Aconitin in verdünnter Phosphorsäure wird beim Eindampfen auf dem Wasserbade roth, dann violett; ähnlich wirkt verdünnte Schwefelsäure.

Reines Aconitin krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 184°, wird von concentrirter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst und gibt die Reaction beim Eindampfen mit Phosphorsäure gar nicht, oder es tritt nur eine sehr schwache röthliche Färbung auf. [1])

Das sogenannte französische Aconitin stimmt in seiner chemischen Beschaffenheit und in seinen Wirkungen fast vollständig mit dem deutschen Präparate überein; das „Aconitin pure" von Duquesnel ist nahezu reines Aconitin.

Das englische Aconitin ist von dem deutschen wesentlich verschieden, es ist aus den Wurzelknollen von Aconitum ferox dargestellt und enthält vorzüglich Pseudoaconitin neben wenig Aconitin und Zersetzungsproducten. Dieses Präparat ist ein gelbes Pulver, welches gegen Lösungsmittel, sowie gegen die allgemeinen Reagentien dasselbe Verhalten zeigt, wie das deutsche Aconitin, aber die Farbenänderung mit concentrirter Schwefelsäure und die Violettfärbung beim Eindampfen mit Phosphorsäure nicht gibt.

Das reine Pseudoaconitin krystallisirt in durchsichtigen Nadeln, schmilzt bei 104° C., ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich und gibt mit Salpetersäure ein gut krystallisirendes Salz; in den Lösungen der Pseudoaconitinsalze erzeugt Kaliumquecksilberjodid einen sehr schwer löslichen Niederschlag; dagegen sind die durch Jodjodkalium, Gerbsäure und Alkalien erzeugten Niederschläge nicht allzu schwer löslich; die durch Goldchlorid erzeugte Fällung ist krystallinisch.

Aconitin und Pseudoaconitin zeigen gegen schmelzendes Aetzkali ein wesentlich verschiedenes Verhalten, das letztere liefert beim Behandeln mit diesem Reagens Protocatechusäure, das erstere Benzoësäure, und da deutsches Aconitin im Wesentlichen reines Aconitin, englisches Aconitin dagegen vorwiegend Pseudoaconitin ist, so entspricht dieser Unterschied auch den beiden Präparaten des Handels. Wenn man in einem Silbertiegel Aetzkali mit wenigen Tropfen Wasser

---

[1]) Reines Aconitin schmeckt nur scharf, brennend, aber nicht bitter, der bittere Geschmack des deutschen Aconitins rührt von dem diesem Präparate stets beigemengten Pikraconitin her.

zum Schmelzen bringt, dann in das geschmolzene Alkali englisches Aconitin, resp. Pseudoaconitin einträgt und nun vorsichtig weiter erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst, hierauf erkalten lässt, die erkaltete Schmelze in Wasser aufnimmt, mit Salzsäure schwach ansäuert, dann Eisenchlorid zusetzt, so wird die Flüssigkeit grün und auf vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron blau, bei weiterem Zusatz roth oder braun. Das deutsche Aconitin zeigt diese Reaction gar nicht oder nur sehr undeutlich, weil es eben nur sehr wenig Pseudoaconitin enthält.

Apomorphin.

Das *Apomorphin* ($C_{17} H_{17} NO_2$) kommt in der Natur nicht vor, es ist vielmehr ein Umwandlungsproduct des Morphins, aus diesem Alkaloide durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure auf 140° C., oder durch kurz andauerndes Erhitzen mit concentrirter Chlorzinklösung auf 120°—160° erhalten. Frisch dargestellt ist das Apomorphin ein amorphes, weisses Pulver, das sich an der Luft in Folge von Sauerstoffaufnahme sehr bald grün färbt. Die farblose, frisch dargestellte Base ist schwer im Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohol, weniger leicht in Benzol löslich, die Lösungen sind farblos, färben sich aber bald an der Luft, das schon an der Luft grün gewordene Präparat gibt mit Wasser und Alkohol eine grüne, mit Aether und Benzol eine rothe, mit Chloroform eine violette Lösung.

Mit Salzsäure bildet das Apomorphin ein krystallinisches Salz, das an der Luft gleichfalls sehr bald grün wird, im Wasser leicht löslich, in Aether und Chloroform unlöslich ist; die Lösung des Salzes wird sowohl durch Kalilauge, als durch doppeltkohlensaures Natron gefällt, im Ueberschuss der Kalilauge löst sich der Niederschlag (der freies Apomorphin ist) auf, die Lösung wird an der Luft bald roth und später schwarz, aus der Lösung in überschüssiger Kalilauge geht das Alkaloid beim Ausschütteln nicht in Aether und Benzol, wohl aber in Amylalkohol und Chloroform über, diese letzteren Lösungsmittel erscheinen dann sehr dunkel gefärbt, weil sie neben dem Alkaloid auch die durch die Lauge bewirkten Veränderungsproducte aufnehmen. Ammoniak im Ueberschusse angewendet, löst auch Apomorphin ziemlich leicht auf, ohne es so stark zu verändern, wie Kalilauge, aus der ammoniakalischen Lösung geht das Alkaloid leicht in Aether über, der eine violette Farbe annimmt. Nach R. Otto erzeugt Barytwasser in den Lösungen der Apomorphinsalze einen anfangs weissen Niederschlag, der sich bald grünlich, dann bläulich färbt und in einem Ueberschusse von Barytwasser zu einer intensiv blauen Flüssigkeit löst, deren Farbe allmälig nach einander in Grün, Grüngelb, Braungelb, endlich in Dunkelbraun übergeht.

Die allgemeinen Reagentien verhalten sich gegen Apomorphinsalze wie folgt: Jodjodkalium fällt blutroth, Pikrinsäure gelb, Goldchlorid purpurroth, Gerbsäure gelbgrünlich, Platinchlorid gelb, Quecksilberchlorid weiss.

An sonstigen Reactionen, welche dem Apomorphin zukommen, sind noch folgende zu verzeichnen: Salpetersaures Silber wird schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von metallischem Silber reducirt, auch Jodsäure wird reducirt, concentrirte Salpetersäure löst das Alkaloid zu einer tiefrothen Flüssigkeit, die bald rothbraun wird; Schwefelsäure löst es zu einer farblosen Flüssigkeit, die auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure sofort dunkel blutroth wird; eine Auflösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure [1]) (Fröhde's Reagens) nimmt das Apomorphin auf und erhält dadurch eine grüne Farbe mit einem Stich in's Violette; war das Alkaloid schon durch Luftwirkung grün, so entsteht eine rein violette Färbung. Versetzt man eine wässerige Lösung von Apomorphin mit einigen Tropfen alkoholischer Jodlösung, so wird die Flüssigkeit sofort smaragdgrün, wird die grüne Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so färbt sich dieser purpurroth, es sondert sich also in der Ruhe über der wässerigen Flüssigkeit die purpurrothe ätherische Lösung ab.

Eisenchlorid bewirkt in den Lösungen der Apomorphinsalze vorübergehend eine rothe Färbung, die bald in Violett und dann in Schwarz übergeht.

Atropin.

Das *Atropin* ($C_{17} H_{23} N O_3$) kommt in allen Theilen der Tollkirsche (Atropa Belladonna L.) und des Stechapfels (Datura Stramonium L.) vor, wo es von grösseren oder geringeren Mengen *Hyoscyamin* begleitet wird. Es repräsentirt eine farblose, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirte Substanz, welche geruchlos ist, intensiv und anhaltend bitter schmeckt, schwach linksdrehend ist, bei 114° C. schmilzt und bei sehr vorsichtigem Erhitzen zum Theile unzersetzt sublimirt; schon beim Kochen wässeriger, sowie mit Amylalkohol bereiteter Lösungen geht mit den Dämpfen des Wassers und des Amylalkohols Atropin über. Das Alkaloid löst sich in 300 Theilen kalten, in 58 Theilen heissen Wassers, in 3·3 Theilen Chloroform, in 36 Theilen Aether, 40 Theilen Benzol, sehr leicht in Weingeist, sowie in Amylalkohol, dagegen nicht in Petroleumäther; die wässerige Lösung reagirt alkalisch.

Das Atropin ist eine sehr leicht veränderliche Verbindung; im feuchten Zustande oder in Lösung der Luft ausgesetzt, zersetzt es sich bald, auch bei Einwirkung von Säuren und Alkalien oder alkalischen Erden, besonders in der Wärme findet rasch Zersetzung statt; man muss sich daher bei der Extraction und Abscheidung des Atropins aus Untersuchungsobjecten hüten, diese längere Zeit in der Wärme mit grösseren Mengen von Säuren oder Alkalien zu behandeln.

---

[1]) Dieses von Fröhde empfohlene Reagens wird bereitet, indem man auf je 1 Ccm. concent. Schwefelsäure 1 Centigramm molybdänsaures Natron verreibt, bis eine klare farblose Lösung erhalten wird; das Reagens wird immer frisch vor dem Gebrauche bereitet.

Das Atropin wird von Wasser, dem eine Säure zugesetzt ist, sehr leicht gelöst, indem dabei das betreffende Atropinsalz entsteht. Die Atropinsalze sind zum Theile sehr schwierig krystallisirt zu erhalten; um sie darzustellen bringt man äquivalente Mengen von Atropin und der betreffenden Säure in möglichst wenig Wasser zusammen und verdampft die erhaltene Lösung sehr langsam, am besten unter einer Glocke über Schwefelsäure oder einem anderen Trockenmittel, Ueberschuss von Säure muss bei der Darstellung unbedingt vermieden werden; am leichtesten lassen sich schwefelsaures und valeriansaures Atropin, welche beide als Arzneimittel im Gebrauche sind, krystallisirt darstellen. Die Atropinsalze schmecken sehr bitter, lösen sich in Wasser und Alkohol leicht, dagegen in Aether und Chloroform nicht; aus den wässerigen Lösungen wird durch Ammoniak, Aetzkali, sowie durch die kohlensauren Alkalien das Atropin gefällt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, im Ueberschusse des Fällungsmittels löst sich das Alkaloid auf.

Gegen die Lösungen der Atropinsalze verhalten sich die allgemeinen Reagentien folgendermassen: Jodkalium erzeugt in 1 % Lösung einen gelben, bei Verdünnung von 1 : 1000 bis 8000 einen rothbraunen Niederschlag, Phosphorwolframsäure, Phosphorantimonsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid fällen noch bei sehr grosser Verdünnung; die anderen Reagentien wirken nur bei grösserer Concentration der Atropinlösung, Gerbsäure gibt weisse Flocken, Pikrinsäure nach längerem Stehen einen gelben krystallinischen Niederschlag, der sich in überschüssiger Pikrinsäure löst, Platinchlorid erzeugt einen allmälig sich abscheidenden Niederschlag, der aus monoklinen Kryställchen besteht, Goldchlorid gibt einen schön gelb gefärbten Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen Aggregaten von sehr feinen Krystallblättchen besteht und *bei 135° bis 137° C. schmilzt.*

Das Atropin zeigt noch einige Specialreactionen, welche zur Erkennung desselben verwendet werden: In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Atropin zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche beim Erwärmen sich braun färbt; erhitzt man über einer kleinen Flamme [1]) allmälig so weit, bis die Flüssigkeit zu dampfen beginnt, so tritt ein *sehr charakteristischer Blumengeruch* auf, der nach verschiedenen Autoren verschiedenen Blüthen ähnlich riecht; die Einen beschreiben ihn als den Geruch der Orangenblüthe, die Anderen als den der Blüthe von Prunus Padus oder auch von Spiraea Ulmaria. Der Geruch, welcher sich bei dieser Reaction entwickelt, mag an diese oder jene Blüthe erinnern, eines steht fest, dass er constant auftritt und sehr charakteristisch ist, so dass ihn Jeder, der ein gutes Geruchsorgan besitzt und sich an der Reaction mit reinem Atropin eingeübt hat, sofort wieder erkennt.

---

[1]) Das Erhitzen wird am besten auf einem sehr dünnwandigen Glasscherben, etwa einem Stücke von einer zerbrochenen Kochflasche, vorgenommen; dieses zerspringt nicht und gestattet, dass man bequem zur Flüssigkeit riechen kann.

Nowak und Kratschmer haben für diese Reaction empfohlen, die Schwefelsäure durch Phosphorsäure zu ersetzen und es verdient dieser Vorschlag volle Beachtung; wenn man Atropin mit einigen Tropfen syrupdicker Phosphorsäure übergiesst, so entsteht eine farblose Lösung, welche bei vorsichtigem Erhitzen über einer kleinen Flamme sich nur schwach färbt und dabei Dämpfe entwickelt, die einen angenehmen und intensiven, also sehr gut wahrnehmbaren Geruch verbreiten, der nach meinem Dafürhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Geruche des Benzoësäure-Aethyläthers [1]) besitzt. Lässt man die Flüssigkeit erkalten, so nimmt die Intensität des Geruches stark ab, ohne ganz zu verschwinden, und wenn man die Flüssigkeit auf's Neue, u. zw. selbst erst nach mehreren Tagen erhitzt, so tritt der charakteristische Geruch neuerdings auf. Diese Reaction mit Phosphorsäure ist unbedingt jener mit concentrirter Schwefelsäure vorzuziehen.

Auch bei der Zersetzung des Atropins durch Chromsäure entwickelt sich ein eigenthümlicher Blüthengeruch, der aber von jenem durch concentrirte Schwefelsäure oder Phosphorsäure allein erzeugten wesentlich verschieden ist; man stellt diese Reaction mit Chromsäure so an, dass man entweder auf ein kleines Porcellanschälchen einige Chromsäurekrystalle bringt, auf diese das Atropin legt und bis zur Grünfärbung (durch das bei der Reduction entstandene Chromoxyd) vorsichtig erwärmt, oder man löst Atropin in concent. Schwefelsäure oder syrupdicker Phosphorsäure, fügt ein Stäbchen von gepulvertem, chromsaurem Kalium hinzu, erwärmt und verdünnt noch heiss mit einigen Tropfen Wasser und riecht dann zur Probe. Wird das Golddoppelsalz mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure erhitzt, so scheidet sich metallisches Gold ab und es tritt derselbe Geruch auf, wie bei der Reaction mit Chromsäure; offenbar wirken bei diesen Reactionen die Schwefelsäure oder Phosphorsäure und die Oxydationsmittel Chromsäure und Goldchlorid zusammen.

Vitali hat folgende sehr schöne und empfindliche Reaction angegeben: Atropin in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure gelöst, hinterlässt nach dem Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade einen ungefärbten Rückstand, der sich nach dem Erkalten in einer Auflösung von Aetzkali in absolutem Alkohol mit violetter Farbe löst, welche bald in Kirschroth übergeht.

Von besonderer Wichtigkeit und für den Nachweis bei forensischen Untersuchungen kaum zu entbehren sind die folgenden physiologischen Wirkungen des Atropins:

I. Das Atropin erweitert die Pupille, wahrscheinlich durch Lähmung des Sphincter iridis und durch Reizung des Dilatator. Man prüft diese Wirkung am besten an einer Katze. Vor Allem überzeugt man sich, indem man beide Augen ansieht, ob beide Pupillen gleich weit sind, denn nur, wenn dies der Fall ist, kann man das Thier zu dem Versuche brauchen; man zieht das untere Lid des einen Auges ein wenig nach abwärts, tröpfelt aus einer Federspule oder

---

[1]) Kratschmer und Nowak finden eine grosse Aehnlichkeit mit dem Jasmingeruche.

einem Glasröhrchen einen Tropfen der Atropinlösung[1]) in den Bindehautsack, hält dann das untere Lid noch 1 Minute in der abgezogenen Stellung, damit die Lösung möglichst gut resorbirt werden kann und überlässt hierauf das Thier sich selbst, um es von Zeit zu Zeit zu beobachten, d. h. um nachzusehen, ob die Pupille des mit Atropin behandelten Auges erweitert ist. Die Zeit, welche von der Application des Atropins bis zur beginnenden Pupillenerweiterung verstreicht, ist von der Concentration der Atropinlösung und von der Individualität des Thieres abhängig; manchmal vergeht eine Stunde, bis die Wirkung eintritt, sie hält dann lange an, so dass man sie oft genug beobachten kann. Es genügen schon minimale Mengen von Atropin, um die Dilatation der Pupille hervorzurufen und es muss diese physiologische Wirkung des Alkaloides als dessen empfindlichste Reaction bezeichnet werden.

II. Das Atropin lähmt die Hemmungsnerven des Herzens. Diese Wirkung wird am einfachsten in folgender Weise geprüft: Man bindet einen Frosch auf einem geeigneten Brettchen auf, mit der Bauchseite nach aufwärts, schneidet mit der Scheere alle Weich- und Hartgebilde weg, welche das Herz decken[2]), dann eröffnet man den Herzbeutel und lässt einige Tropfen einer wässerigen Lösung von Muscarin[3]) oder einem Muscarinsalze auf das Herz fallen. Nach einigen Secunden bis zu einer Minute macht sich die verlangsamende Wirkung des Muscarins auf die Herzthätigkeit geltend, die Herzschläge werden immer seltener, endlich bleibt das Herz ganz still und kann so, je nach der Dosis, eine bis mehrere Stunden verharren. Lässt man aber auf das durch Muscarin zum Stillstand gebrachte Herz einige Tropfen Atropinlösung fallen, so fängt dasselbe alsbald und lebhaft zu schlagen an. Dieser Versuch ist sehr verlässlich, er setzt aber den Besitz von Muscarin oder einem Muscarinsalze voraus, dessen Beschaffung nicht ganz leicht ist, da man das Präparat bisher noch nicht im Handel bekömmt.

Brucin.

Das *Brucin* ($C_{23}H_{26}N_2O_4$) kommt vor in den St. Ignatiusbohnen (Samen von Ignatia amara L.), in den Krähenaugen oder Brechnüssen (Samen von Strychnos Nux vomica L.), in der sogenannten falschen Angusturarinde (Rinde von Strychnos Nux vomica), sowie in verschiedenen anderen Strychnos-Arten. Es bildet da überall einen Begleiter des Strychnins.

---

[1]) Das aus den Untersuchungsobjecten abgeschiedene freie Atropin wird für diesen Versuch in ein wenig angesäuertem Wasser gelöst, man sorge dafür, dass die Menge der Säure nur sehr gering, also der Ueberschuss möglichst klein sei, weil freie Säure sehr stark reizt.

[2]) Die dabei eintretenden Blutungen thun dem Versuche keinen Eintrag.

[3]) Das Muscarin ist ein Alkaloid, welches sich im Fliegenschwamme (Agaricus muscarius) findet.

Aus verdünntem Weingeist krystallisirt das Brucin in wasserhellen 4seitigen Prismen oder bei rascher Krystallisation in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Blättchen, die Krystalle enthalten 4 Molek. Krystallwasser, ihre Zusammensetzung wird daher durch die Formel: $C_{23} H_{26} N_2 O_4 + 4 H_2 O$ ausgedrückt. Die Krystalle verwittern an der Luft, bei 100° C. verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig. Das krystallisirte Brucin schmilzt etwas über 100° C., das entwässerte bei 178° C. Frisch krystallisirtes Brucin löst sich in 320 Thl. kalten, in 150 Thl. kochenden Wassers, verwittertes Brucin ist viel schwerer löslich, Alkohol, Amylalkohol, Chloroform und Benzol lösen es leicht auf, Petroleumäther schwierig, Aether (absoluter) gar nicht. Die Lösungen schmecken, sowie das feste Alkaloid stark bitter, die weingeistige Lösung ist linksdrehend.

Mit den Säuren bildet das Brucin Salze, die meist gut krystallisiren, im Wasser leicht löslich sind und sehr bitter schmecken; aus den Lösungen dieser Salze wird die Base durch Aetzkali, kohlensaure Alkalien, sowie durch Ammoniak gefällt, im Ueberschusse des Ammoniaks löst sich das Brucin leicht auf, scheidet sich aber beim Verdampfen der Lösung wieder krystallinisch ab.

Die allgemeinen Reagentien: Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid geben bei Verdünnung der Brucinsalzlösungen von 1:5000 und darüber noch deutliche Reactionen, mit Goldchlorid, Platinchlorid, Gerbsäure entstehen bei der Verdünnung von 1:1000 noch Niederschläge.

Von speciellen Reactionen auf Brucin ist vor allen jene durch Salpetersäure bewirkte hervorzuheben: Concentrirte Salpetersäure nimmt auf Zusatz von Brucin oder einem Brucinsalze eine intensiv scharlach- bis blutrothe Farbe an, welche aber nicht beständig ist, sondern bald in Rothgelb und dann (besonders wenn man erwärmt) in Gelb übergeht. Versetzt man die gelb gewordene, mit Wasser etwas verdünnte Flüssigkeit mit Zinnchlorür oder mit frisch bereitetem, farblosen Schwefelammonium, so nimmt dieselbe sofort eine lebhaft violette Farbe an; je weniger Salpetersäure man angewendet hat, desto besser gelingt diese letztere Reaction.

Am schönsten und empfindlichsten gestaltet sich die Reaction der Salpetersäure auf Brucin bei folgender Ausführung: Das Brucin wird in reiner, concentrirter Schwefelsäure gelöst, wobei man eine farblose [1]) Flüssigkeit erhält, welche auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure oder einer Lösung von salpetersaurem Natron zuerst blutroth und dann gelb wird; überschichtet man die das Brucin enthaltende Schwefelsäure in einer Eprouvette mit verdünnter Salpetersäure oder Salpeterlösung, so ist selbst bei sehr grosser Verdünnung an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten die Rothfärbung noch deutlich wahrzunehmen.

---

[1]) Wenn die Schwefelsäure nur minimale Spuren von Salpetersäure enthält, so gibt sie mit Brucin eine röthliche Lösung und dies ist bei den meisten käuflichen Sorten Schwefelsäure der Fall.

Brucin oder ein Brucinsalz löst sich in einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche nur wenig freie Salpetersäure[1]) enthält, zu einer farblosen Flüssigkeit auf; wenn man nun diese in einem Porcellanschälchen auf dem Wasserbade erwärmt, so wird sie vom Rande her schön roth und hinterlässt nach dem Verdampfen einen prächtig roth gefärbten Rückstand, der seine Farbe lange behält. Diese Reaction ist von Flückiger angegeben.

Eine Lösung von Brucin in verdünnter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tröpfchens verdünnter Lösung von rothem chromsaurem Kalium sofort himbeerroth, dann orangeroth und braun (Flückiger).

Die Lösungen der Brucinsalze werden sehr schön rosenroth bis blutroth, wenn man in dieselben Chlorgas einleitet; bei Anwendung von Chlorwasser tritt die Reaction nicht so intensiv auf. Ammoniak verwandelt die Färbung in Gelb.

Colchicin.

Das *Colchicin* ($C_{15}H_{20}NO_5$)[2]) findet sich in allen Theilen, am reichlichsten in den Samen und Zwiebelknollen der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale L.), sowie anderer Species von Colchicum. Es ist ein gelbliches, amorphes Pulver von eigenthümlichem, nicht angenehmem Geruche und bitterem Geschmacke; Wasser, Weingeist, Benzol und Chloroform lösen dasselbe leicht, Aether schwieriger, Petroleumäther fast gar nicht. Die wässerige Lösung reagirt neutral, ist im concentrirten Zustande gelb, im verdünnten Zustande fast farblos, schwach opalisirend, auf Zusatz einer geringen Menge irgend einer Mineralsäure wird sie ganz klar und intensiv gelb. Der wässerigen Cholchicinlösung wird, auch wenn sie sauer reagirt, also eine freie Säure enthält, beim Schütteln mit Chloroform, Benzol, Aether das Colchicin entzogen, doch ist mehrmaliges Ausschütteln mit neuen Portionen dieser Lösungsmittel erforderlich, wenn man alles Alkaloid entziehen will; aus alkalischen Flüssigkeiten geht das Colchicin zwar auch, doch viel schwieriger in diese Lösungsmittel über.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, Salze des Colchicins in fester Form darzustellen; wenn solche wirklich in Lösung existiren, so zersetzen sie sich sehr leicht beim Verdampfen.

Die wässerige Lösung des reinen Colchicins verhält sich gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien ziemlich unempfindlich, dagegen gibt die Lösung des Colchicins in mit Salzsäure angesäuertem Wasser folgende Reactionen: Goldchlorid erzeugt reichlichen, hellgelben Niederschlag, Phosphorwolframsäure, sowie Phosphormolybdänsäure gelben,

---

[1]) Die Lösung des Quecksilbersalzes darf nur so viel freie Salpetersäure enthalten, dass das Brucin beim Auflösen nicht sofort roth wird, sondern eine farblose Lösung gibt.

[2]) Diese Formel ist von Paschkis (medicin. Jahrbücher, Wien, 1883, pag. 274) aufgestellt, die von Hertel gebrauchte Formel ist $C_{17}H_{23}NO_6$.

Jodjodkalium röthlichgelben, Kaliumquecksilberjodid eigelben, Kaliumwismuthjodid orangerothen, Gerbsäure weissen Niederschlag; Quecksilberchlorid, sowie Platinchlorid fällen nicht, letzteres färbt die Flüssigkeit dunkel.

Lösungen von Chlorkalk oder unterchlorigsaurem Natron erzeugen in der saueren Auflösung des Colchicins einen voluminösen, flockigen, weissen Niederschlag, auch Chlorwasser erzeugt denselben, u. zw. sowohl in neutraler, als in saurer Lösung.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Colchicin zu einer intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit.

Concentrirte Salpetersäure färbt das Colchicin violett, mit einem Stich in's Braune; die Farbe geht bald in Braunroth, beim Verdünnen mit Wasser in Gelb über und wird dann auf Zusatz von Kalilauge roth. Wenn man Colchicin zuerst in concentrirter Schwefelsäure löst und dann ein Tröpfchen concentrirte Salpetersäure zusetzt, so tritt eine prächtige blauviolette Färbung ein, die durch Braunviolett in Gelb übergeht.

Beim Behandeln des Colchicins mit Salpetersäure, oder mit Salpetersäure und Schwefelsäure tritt ein eigenthümlicher Geruch auf, der an Moschus und Juchtenleder erinnert.

Digitalin.

Aus den Blättern des Fingerhutes (Digitalis purpurea L.) werden zwei Arzneipräparate dargestellt, welche als deutsches und französisches Digitalin in den Handel kommen und Gemenge von mehreren chemischen Verbindungen sind; sie enthalten keinen Stickstoff und gehören nicht in die Gruppe der Alkaloide.

Das deutsche Digitalin ist ein amorphes, gelbliches Pulver, in Wasser, Weingeist, Amylalkohol vollkommen, in Aether, Benzol, Chloroform nur zum Theile, in Petroleumäther nicht löslich; die wässerige Lösung ist trübe und schäumt stark beim Schütteln (wie eine Seifenlösung), schmeckt intensiv bitter und reagirt neutral. Aus der wässerigen Lösung geht das Digitalin, sowohl bei Anwesenheit von freier Säure, als freiem Alkali in Aether und Benzol nur theilweise, dagegen in Chloroform und Amylalkohol vollständig über, während Petroleumäther aus diesen Lösungen nichts aufnimmt.

Gerbsäure erzeugt in der wässerigen Lösung, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, einen weissen, flockigen Niederschlag.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das deutsche Digitalin zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit, die nach längerem Stehen kirschroth wird.

Wenn man zu der frisch bereiteten Lösung des Digitalins in concentrirter Schwefelsäure, welche möglichst wenig braun gefärbt sein soll, ein kleines Tröpfchen Bromwasser hinzufügt, so tritt alsbald eine violettrothe Färbung ein.

Mit Plattner'scher Galle (oder mit Fel tauri inspissatum der Apotheken) und Schwefelsäure gibt das Digitalin die sogenannte Pettenkofer'sche Gallensäure-Reaction. Dieselbe wird am zweckmässigsten

in folgender Modification ausgeführt: Man löst eine sehr geringe Menge, etwa 5 bis 10 Milligramme, Plattner'scher Galle oder Fel tauri inspissatum in etwas verdünntem Weingeist in einer Porcellanschale auf, gibt eine sehr geringe Menge Digitalin und ein Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure hinzu, worauf man über dem Wasserbade eindampft. Sobald die Flüssigkeit vom Rande her eintrocknet, bildet sich ein schön roth gefärbter Rückstand, der in der Mitte, wo eine grössere Flüssigkeitsmenge verdampft, dunkelroth wird.

Das französische Digitalin ist krystallinisch, schwach gelblich gefärbt, in Wasser sehr schwer löslich (1 Theil desselben bedarf 2000 Theile kalten und 1000 Theile kochenden Wassers zur Lösung), schwer in Aether, leicht in Alkohol, sowie in Eisessig löslich. Die Lösung des französischen Digitalins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich allmälig karminroth, die frisch bereitete Lösung wird auf Zusatz von einer Spur Bromwasser johannisbeerroth.

Nach den Untersuchungen von Schmiedeberg kommen in den käuflichen Digitalinsorten die folgenden vier wohlcharakterisirten chemischen Verbindungen vor: Digitonin, Digitalin, Digitoxin und Digitaleïn.[1]) Im deutschen Digitalin ist der Hauptbestandtheil Schmiedeberg's Digitaleïn, während das französische Digitalin hauptsächlich aus Digitoxin und Digitogenin besteht.

Ueber diese vier Digitalisbestandtheile ist folgendes wesentliche bekannt: Das *Digitonin* ($C_{31} H_{52} O_{17}$) ist weiss, amorph, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, sowie in einer Mischung von Alkohol und Aether, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol. Die wässerige Lösung schäumt stark und wird durch Bleizucker, Gerbsäure, sowie durch Bleiessig und Ammoniak gefällt. Concentrirte Salzsäure, sowie verdünnte Schwefelsäure lösen beim Kochen Digitonin zu einer violetten Flüssigkeit. Das Digitonin ist ein Glycosid, und wird durch andauerndes Kochen mit verdünnter Salzsäure gespalten in Zucker und zwei amorphe Körper, das Digitoresin und Digitonein.

Schmiedeberg's *Digitalin* ($C_5 H_8 O_2$) ist krystallinisch, farblos, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und einer Mischung von Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Aether; es ist ein Glycosid und liefert beim Kochen mit Säuren in alkoholischer Lösung Zucker und Digitaliresin.

Digitoxin ($C_{21} H_{32} O_7$) krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln, welche in Benzol und Wasser unlöslich, in Chloroform und heissem Alkohol löslich, in Aether und kaltem Alkohol wenig löslich sind.

Digitaleïn ist noch nicht genau studirt, es unterscheidet sich vom Digitonin dadurch, dass es in kaltem, absoluten Alkohol leicht löslich, in Aether noch leichter löslich und auch im Wasser löslich ist; es wird durch heisse Salzsäure nicht violett gefärbt.

Digitalin, Digitaleïn und Digitoxin wirken in grösseren Dosen als energische Herzgifte und die aus dem Fingerhut dargestellten

---

[1]) Diese vier Körper sind wohl auch als Bestandtheile des Fingerhuts anzusehen.

Präparate, wie das deutsche und französische Digitalin verdanken ihre Wirkungen diesen Verbindungen. Wenn bei gerichtlichen Untersuchungen Digitalin nachzuweisen ist, so darf man, da die chemischen Reactionen für sich allein doch nicht genug überzeugend sind, nicht versäumen, auch die physiologischen Wirkungen zu prüfen. Die Symptome der Digitalinvergiftung sind jene, welche im Allgemeinen bei den sogenannten Herzgiften beobachtet werden. Bei Fröschen tritt, häufig erst nach längerer Zeit, Mattigkeit, lähmungsartige Schwäche, absatzweise und sehr langsame Respiration stets erst dann in Erscheinung, wenn bereits sehr intensive Veränderungen der Herzthätigkeit eingetreten sind; vereinzelt kommen Zuckungen, spontan oder reflectorisch vor. Die Erscheinungen am Herzen bestehen anfangs in einer Volumszunahme der Pulsationen (erstes Stadium der Digitaliswirkung) meist mit Verlangsamung der Herzschlagzahl verbunden; bei starken Dosen nimmt die Verlangsamung auffallend rasch zu, dann wird die Herzbewegung unregelmässig und peristaltisch und es erfolgt Stillstand des Ventrikels in outrirter Systole, so dass die Ventrikelwandungen aneinander liegen, worauf nach einiger Zeit diastolischer Stillstand der Vorhöfe folgt. Zur Zeit des Herzstillstandes können die übrigen Functionen noch vollkommen erhalten sein und der Frosch mit vollständig stillstehendem Herzen noch stundenlang umherhüpfen.[1]) Man prüft die Digitaliswirkung am besten an Rana temporaria, da bei dieser Froschspecies der systolische Herzstillstand und die demselben vorangehenden Veränderungen des Herzschlages nach den allerkleinsten Giftmengen bei hypodermatischer Application zu beobachten sind. Zwei Frösche werden nebeneinander auf Brettchen aufpräparirt, das Herz eines jeden wird so blossgelegt, dass man dasselbe gut sehen kann und nun wird dem einen die mit verdünnter Essigsäure bereitete Lösung des auf Digitalin zu prüfenden (aus dem Untersuchungsobjecte abgeschiedenen) Präparates, dem andern eine Digitalinlösung subcutan eingespritzt, worauf man die beschriebenen Wirkungen an beiden Thieren beobachtet, wenn in dem Untersuchungsobjecte wirklich Digitalin enthalten war.

Hyoscyamin.

Das *Hyoscyamin* findet sich am reichlichsten im Samen, in geringerer Menge im Kraute von Hyoscyamus niger L. und Hyoscyamus albus L., ferner in den Samen von Atropa Belladonna und Datura Stramonium, sowie in den Blättern der in Australien wachsenden Pflanze Duboisia myoporoïdes.[2]) Es krystallisirt in feinen, seidenglänzenden, stern- oder büschelförmig

---

[1]) Husemann und Hilger, die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxicologischer Hinsicht bearbeitet. 2. Aufl., Seite 1244.

[2]) Das aus dieser Pflanze dargestellte Alkaloid wurde früher als *Duboisin* bezeichnet, Ladenburg hat dessen Identität mit Hyoscyamin nachgewiesen.

gruppirten Nadeln [1]), ist geruchlos und schmeckt unangenehm scharf; es schmilzt bei 108·5° C. und ist linksdrehend, $[(\alpha) D = -14 \cdot 5^0]$ in kaltem Wasser ist es schwer, in heissem Wasser leichter löslich, in angesäuertem Wasser, in Weingeist, Chloroform, Amylalkohol und Benzol löst es sich leicht. Das Hyoscyamin neutralisirt die Säuren und bildet damit Salze, welche kaum krystallisirt erhalten werden können, nur die Doppelsalze des salzsauren Hyoscyamins mit Goldchlorid, Platinchlorid und Quecksilberchlorid krystallisiren gut.

Das Hyoscyamin ist mit dem Atropin isomer, und zeigt in Bezug auf die allgemeinen Alkaloidreactionen, sowie auf specielle Reactionen die grösste Aehnlichkeit mit dem Atropin. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure allein, sowie mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium treten dieselben Geruchserscheinungen auf, welche durch Atropin veranlasst werden; mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt, hinterlässt Hyoscyamin einen farblosen Rückstand, der sich sowie beim Atropin in alkoholischer Kalilösung mit violetter Farbe löst.

Ladenburg hat folgende Unterschiede zwischen Atropin und Hyoscyamin ermittelt: Atropin schmilzt bei 113·5° C., Hyoscyamin schon bei 108·5° C. Das durch Goldchlorid gefällte Doppelsalz des Hyoscyamins scheidet sich auch, wie das des Atropins zuerst als eine ölige Substanz ab, die aber viel leichter krystallinisch erstarrt, als jene des Atropins; aus einer heiss gesättigten wässerigen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Golddoppelsalz des Hyoscyamins sofort in grossen, prachtvoll goldglänzenden Blättchen aus, die bei 159° C. schmelzen, während eine heissgesättigte Lösung des Golddoppelsalzes vom Atropin beim Abkühlen sich zuerst trübt und dann erst kleine warzige Krystalle abscheidet, welche auch nach dem Trocknen gar nicht glänzen und schon bei 135° C. bis 137° C. schmelzen.

Auf die Pupille, sowie auf das Herz wirkt das Hyoscyamin ebenso, wie das Atropin.

Morphin.

Das *Morphin* ($C_{17} H_{19} NO_3 + H_2 O$) bildet einen der wesentlichsten Bestandtheile des aus dem Papaver somniferum gewonnenen Opiums, in welchem es sich gebunden an Mekonsäure und Schwefelsäure findet. Es enthält im krystallisirten Zustande, wie die Formel zeigt, 1 Molekül Krystallwasser und wird entweder in Form weisser, seideglänzender Nadeln oder beim langsamen Verdunsten weingeistiger Lösungen in farblosen, halbdurchsichtigen sechsseitigen Säulen erhalten; es ist geruchlos, schmeckt im trockenen Zustande schwach, in Lösung stark bitter. Beim Erwärmen auf 120° C. entweicht das Krystallwasser vollständig, bei etwas höherer Temperatur erfolgt Schmelzung und wenn die Hitze noch weiter gesteigert wird, Zersetzung.

---

[1]) Bisweilen scheidet es sich aus der Lösung in Wasser oder Alkohol als Gallerte ab; unreines Hyoscyamin ist amorph, zähe, schwierig auszutrocknen und riecht, so lange es feucht ist, widerlich betäubend, tabaksähnlich.

Das Morphin löst sich in 1000 Theilen kalten und in ungefähr 500 Theilen siedenden Wassers, in 40 Theilen kalten, in 30 Theilen siedenden absoluten Alkohols; in alkoholfreiem Aether, sowie in Benzol ist es fast unlöslich, von Chloroform sind 175 Theile erforderlich, um 1 Theil Morphin zu lösen, absolut alkoholfreies Chloroform löst viel schwieriger, alkoholhaltiges leichter auf, kalter Amylalkohol löst $^1/_4$%, heisser bedeutend mehr, Essigäther löst ungefähr $^1/_5$% auf. Verdünnte Säuren, sowie die wässerigen Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden lösen das Morphin reichlich, von wässeriger Ammoniakflüssigkeit werden zur Lösung von 1 Theil Morphin 117 Theile erfordert. Die wässerige Morphinlösung reagirt alkalisch. Die saure wässerige Lösung, die weingeistige und die alkalische Lösung sind linksdrehend, u. zw. die letztere am schwächsten.

Das Morphin neutralisirt als starke Base die Säuren und bildet dabei die Morphinsalze, welche meist gut krystallisirbar, geruchlos, von bitterem Geschmacke, in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether, Chloroform und Amylalkohol dagegen unlöslich sind. Das salzsaure und das essigsaure Morphin werden als Arzneimittel sehr häufig angewendet und besonders werden von dem ersteren Salze zu den in neuerer Zeit sehr beliebt gewordenen subcutanen Morphininjectionen ganz enorme Mengen verbraucht. Das *salzsaure Morphin* ($C_{17}H_{19}NO_3$, $HCl + 3H_2O$) krystallisirt in weissen seideglänzenden weichen Nädelchen, welche zu Büscheln vereinigt sind; es reagirt neutral, schmeckt sehr bitter, löst sich in 25 Theilen kalten, in 1 Theil kochenden Wassers, in 60 Theilen kalten, in 10 Theilen siedenden Weingeistes (von 80% Alkoholgehalt), ferner in 19 Theilen Glycerin, in 800 Theilen fetten Oeles; bei 130° geht das Krystallwasser vollständig fort. Das *essigsaure Morphin* ($C_{17}H_{19}NO_3$, $C_2H_4O_2 + H_2O$) erscheint, wenn seine wässerige Lösung langsam verdunstet wurde, in weissen, seideglänzenden zu Büscheln vereinigten Nadeln, bei raschem Verdunsten dagegen als eine amorphe, farblose, firnissartige Masse; es löst sich in 24 Theilen Wasser, schwieriger in Weingeist, gar nicht in Aether, die wässerige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen unter Abgabe von Essigsäure.

Die Lösungen der Morphinsalze werden durch ätzende Alkalien, Ammoniak, kohlensaures Natron zersetzt, es wird Morphin frei gemacht, welches sich amorph abscheidet, aber sehr bald krystallinisch wird. Ein Ueberschuss von dem ätzenden Alkali, sowie vom Ammoniak löst das Morphin auf, aus der Lösung in dem ersteren wird es durch Chlorammonium gefällt; aus der Lösung in alkalischer Lauge geht das Morphin beim Ausschütteln leicht in Amylalkohol, dagegen gar nicht in Aether, Benzol und Petroleumäther über.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien geben noch deutliche Reaction bei einer Verdünnung von 1 : 5000 : Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid und Goldchlorid, bei einer Verdünnung von 1 : 1000 : Phosphorwolframsäure und Kaliumquecksilberjodid; in 1% Lösungen erzeugt Platinchlorid einen geringen Niederschlag, Quecksilberchlorid einen krystallinischen, Pikrinsäure einen

reichlichen Niederschlag, Gerbsäure erzeugt nur eine schwache Trübung, die erst nach längerem Stehen etwas intensiver wird.

Von den Specialreactionen des Morphins, deren eine grosse Zahl existiren, sind die folgenden als wichtig hervorzuheben:

Concentrirte Salpetersäure löst das Morphin zu einer blutrothen Füssigkeit auf, welche allmälig gelb wird; die gelb gewordene Lösung färbt sich auf Zusatz von Zinnchlorür oder Schwefelammonium nicht violett. Dieses letztere Verhalten dient zur Unterscheidung vom Brucin.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Morphin bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit auf, wird diese farblose Lösung etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, oder während weniger Secunden auf etwa 150° C., oder lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem bedeckten Gefässe [1]) einen Tag lang stehen, so erfolgt, wenn man dann ein Tröpfchen Salpetersäure oder ein Körnchen Salpeter hinzufügt, prächtige Violettfärbung, die aber nicht lange anhält, sondern bald in Purpurroth übergeht und dann allmälig verblasst. Statt des Salpeters oder der Salpetersäure kann man zu dieser Reaction auch chlorsaures Kalium, Chlorwasser oder eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron anwenden; alle diese oxydirenden Reagentien dürfen aber nur in sehr geringer Menge zugesetzt werden.

Die charakteristischeste Reaction ist die, welche Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd mit den Morphinsalzen hervorbringt; wenn man nämlich eine neutrale Lösung eines Morphinsalzes oder das Salz im festen Zustande [2]) mit einer Auflösung von Eisenchlorid, welche keine freie Salzsäure enthalten darf, versetzt, so entsteht eine intensiv dunkelblaue Färbung, die allmälig in Grün und Braun übergeht. Ist ein aus dem Untersuchungsobjecte abgeschiedenes Alkaloid zu prüfen, ob dasselbe Morphin ist, so stellt man die Reaction am besten in folgender Weise an: Eine Probe der Substanz wird in einem Porcellanschälchen durch Zusatz von einigen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, zu dem Abdampfrückstande setzt man dann einige Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung (die man, wenn sie freie Säure enthält, vorher durch vorsichtigen Zusatz von einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron bis zum Eintritt schwacher Trübung neutralisirt hat) [3]) hinzu, worauf, wenn Morphin zugegen, sofort die blaue Färbung eintritt. Man kann auch nach dem Vorschlage von Friedrich Mohr den Abdampfrückstand im Wasser lösen und ein Kryställchen von Eisenammoniumalaun (d. i. schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures

---

[1]) Damit sich die Flüssigkeit nicht durch Anziehen der Feuchtigkeit aus der Luft zu stark verdünne, am besten im Exsiccator.

[2]) Am besten eignen sich für diese Reaction das salzsaure und das schwefelsaure Morphin.

[3]) Am sichersten erhält man eine säurefreie Eisenchloridlösung durch Auflösen von sublimirtem Eisenchlorid in Wasser.

Ammonium) in die Lösung eintragen; es entsteht dann um den Krystall herum zuerst die blaue Färbung.

Morphin und dessen Salze reduciren in wässeriger Lösung die Jodsäure und scheiden aus derselben freies Jod ab. Löst man reine Jodsäure in Wasser und schüttelt diese Lösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so müssen diese Flüssigkeiten farblos bleiben, setzt man nun eine Morphinlösung zu, so wird zunächst die wässerige Flüssigkeit von dem sich jetzt ausscheidenden Jod gelb oder braun, und wenn man nun schüttelt, so geht das Jod in den Schwefelkohlenstoff oder in das Chloroform über, welche sich beim ruhigen Stehen als rothe Flüssigkeitsschichte am Boden absondern.

Fröhde's Reagens färbt trockenes Morphin, sowie Morphinsalze nach einiger Zeit violett, die Färbung geht allmälig in Blau und dann in Grün, zuletzt in ein sehr blasses Roth über. Diese Reaction ist zwar sehr empfindlich, aber nicht ebenso charakteristisch für Morphin, weil auch andere Alkaloide und mehrere Glycoside sich ähnlich verhalten.

Löst man etwas Morphin in rauchender Salzsäure, setzt einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu und dampft sodann auf dem Wasserbade ein, so bleibt eine rothgefärbte Flüssigkeit zurück, wenn man diese mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, mit Wasser ein wenig verdünnt und dann so lange doppeltkohlensaures Natron hinzufügt, bis die Masse schwach alkalisch geworden ist, so färbt sie sich blassroth, setzt man nun ein Tröpfchen alkoholischer Jodlösung (Jodtinctur) zu, so tritt eine prachtvoll smaragdgrüne Färbung auf; schüttelt man die grüne Flüssigkeit in einer Eprouvette mit Aether tüchtig durch, so scheidet sich beim ruhigen Stehen der Aether prächtig roth gefärbt oben ab.

Das Morphin ist ein kräftiges Reductionsmittel, es wurde schon erwähnt, dass es Jodsäure reducirt; auch rothes Blutlaugensalz wird durch Morphin zu gelbem Blutlaugensalz reducirt. Wenn man eine Lösung von Eisenchlorid mit rothem Blutlaugensalz versetzt, so entsteht eine braune Lösung, welche auf Zusatz von Morphin blau wird und nach längerem Stehen einen blauen Niederschlag von Berlinerblau abscheidet. Die Lösung des salpetersauren Silbers wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Morphin und Morphinsalze reducirt, wobei sich metallisches Silber abscheidet.

Narkotin.

Das *Narkotin* ($C_{22} H_{23} NO_7$) findet sich im Opium entweder im freien Zustande oder als Salz, welches schon durch Lösungsmittel zerlegt wird; es krystallisirt aus alkoholischen oder ätherischen Lösungen in farblosen, durchsichtigen, perlmutterglänzenden Prismen oder zu Büscheln vereinigten, häufig platten Nadeln, welche geruchlos, geschmacklos und von neutraler Reaction sind.

Das Narkotin ist optisch activ, u. zw. drehen die neutralen Lösungen links, die sauren Lösungen rechts.

In kaltem Wasser ist das Narkotin fast unlöslich, in kochendem Wasser sehr schwer löslich, kalter Weingeist löst von dem Alkaloide

ungefähr 1%, siedender Weingeist 5%; ferner löst sich 1 Theil Narkotin in 166 Theilen kalten, in 48 Theilen siedenden Aethers, in 2·7 Theilen Chloroform, in 400 Theilen Olivenöl, in 60 Theilen Essigäther, 22 Theilen Benzol, 300 Theilen Amylalkohol; in kalter Kalilauge ist es unlöslich, in heisser Kalilauge, sowie in Kalkmilch löslich.

Das Narkotin unterscheidet sich demnach wesentlich durch seine Löslichkeit in Aether und Benzol von Morphin und kann durch dieses Verhalten vom Morphin getrennt werden. Eine andere wesentliche Eigenschaft des Narkotins, durch die es vom Morphin und anderen Alkaloiden getrennt werden kann, besteht darin, dass der sauren Lösung eines Narkotinsalzes durch Ausschütteln mit Chloroform das Alkaloid entzogen wird.

Bei 176° C. schmilzt das Narkotin und erstarrt bei langsamem Erkalten zu einer strahlig krystallinischen, bei raschem Erkalten zu einer amorphen, harzartigen Masse.

Mit den Säuren verbindet sich das Narkotin zu Salzen, welche meist nur amorph erhalten werden, sehr bitter schmecken, sauer reagiren, in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind. Aus den Lösungen der Salze wird das Alkaloid durch Alkalien gefällt und scheidet sich in weissen, leichten Flocken ab, die bald krystallinisch werden, auch Ammoniak, die kohlensauren und doppeltkohlensauren Salze der Alkalien bewirken diese Fällung; das Narkotin ist im Ueberschusse dieser Fällungsmittel nicht löslich. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien verhalten sich gegen die Lösungen der Narkotinsalze besonders die Phosphormolybdänsäure, das Kaliumquecksilberjodid, das Jodjodkalium und die Pikrinsäure empfindlich, indem sie bei Verdünnungen von 1 : 1000 bis 1 : 3000 noch Niederschläge erzeugen, während Platinchlorid und Goldchlorid erst in bedeutend concentrirteren Lösungen fällen.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Narkotins gegen concentrirte Schwefelsäure; es löst sich darin bei gewöhnlicher Temperatur zu einer intensiv gelben Flüssigkeit, welche bei vorsichtigem Erhitzen orangegelb, dann vom Rande aus blauviolett wird und, wenn man die Hitze soweit steigert, dass die Schwefelsäure zu verdampfen anfängt, eine tief dunkelrothe Farbe annimmt; noch schöner kann man diese Farbenwandlung beobachten, wenn man das Narkotin in verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung ganz allmälig verdampft.

Wenn man die Lösung des Narkotins in concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang stehen lässt und dann mit einer Spur Salpetersäure vermischt, so tritt eine rothe Färbung auf, welche längere Zeit an Intensität und Schönheit zunimmt.

Fröhde's Reagens wird durch Narkotin sogleich grün, dann braungrün, gelb und zuletzt röthlich gefärbt.

Anmerkung. Wenn es sich darum handelt, eine Vergiftung durch Opium nachzuweisen, so muss man neben den beiden soeben abgehandelten Opiumalkaloiden (Morphin und Narkotin)

auch noch die für das Opium charakteristische Mekonsäure aufsuchen.

Die *Mekonsäure* ($C_7 H_4 O_7 + 3 H_2 O$) krystallisirt in weissen, glänzenden Schuppen oder in Prismen, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren und dabei undurchsichtig werden; sie schmeckt sauer, röthet Lackmus, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Weingeist, weniger gut in Aether, auch in Amylalkohol, gar nicht in Chloroform. Durch Bleizucker, salpetersaures Silber, salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Quecksilberoxyd wird die Mekonsäure gefällt, die Niederschläge sind weiss oder gelblich gefärbt.

Mit Eisenchlorid und anderen löslichen Eisenoxydsalzen färben sich Mekonsäure und ihre Salze intensiv roth. Diese Färbung verschwindet weder beim Erhitzen, noch auf Zusatz von Salzsäure (Unterschied von der Essigsäure), noch auf Zusatz von Goldchlorid (Unterschied von Schwefelcyanwasserstoff).

Beim Erwärmen wässeriger Lösungen der Mekonsäure, welche eine freie Mineralsäure enthält, entsteht die sogenannte *Komensäure,* welche sich gegen Eisenoxydsalze gleich der Mekonsäure verhält.

Um die Mekonsäure aus einem Untersuchungsobjecte zu gewinnen, extrahirt man bei gewöhnlicher Temperatur mit Weingeist, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist. Von dem filtrirten Auszug destillirt man auf dem Wasserbade den Alkohol ab, bis nur ungefähr $^1/_6$ der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge übrig ist, lässt erkalten, filtrirt und verdampft auf dem Wasserbade vollständig zur Trockene, um etwa vorhandene Essigsäure und Ameisensäure zu verflüchtigen; der trockene Rückstand wird in heissem Wasser gelöst, die Lösung wird filtrirt und das Filtrat mit Magnesia gekocht, um mekonsaure Magnesia darzustellen. Die heiss filtrirte Flüssigkeit kann entweder direct, oder nachdem sie auf ein kleineres Volumen verdampft ist, zu den Reactionen benützt werden, von denen vor Allem jene mit Eisenchlorid als die wesentlichste angestellt wird.

Bei dem geschilderten Vorgange wird wohl der grösste Theil der Mekonsäure in Komensäure verwandelt, die übrigens die Reaction mit Eisenchlorid auch gibt; wollte man unveränderte Mekonsäure abscheiden, so müsste das Object mit Wasser und nur so viel Salzsäure kalt extrahirt werden, als gerade zur sauren Reaction erfordert wird. Dem filtrirten Auszuge wäre dann durch Ausschütteln mit Amylalkohol die Mekonsäure zu entziehen, die Amylalkohol-Lösung wäre ferner mit Wasser zu waschen, dann auf dem Wasserbade zu verdampfen und der Rückstand durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und aus Weingeist zu reinigen, eventuell unter Zuhilfenahme von sehr wenig gereinigter Thierkohle.

Physostigmin.

Das *Physostigmin,* auch *Eserin* ($C_{15} H_{21} N_3 O_2$) genannt, findet sich in der Calabar- oder Gottesgerichtsbohne, dem Samen einer in Calabar (Ober-Guinea) wachsenden Pflanze: Physostigma venenosum Balf.

und in den Samen von Mucuna cylindrosperma. Es kommt im Handel in zwei verschiedenen Formen vor: als eine farblose, firnissartige Substanz, die im Exsiccator zu einem spröden Körper austrocknet und zweitens in Form farbloser Kryställchen; es ist geschmacklos, geruchlos, reagirt alkalisch und dreht links. Im Wasser ist es schwierig, in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Das Physostigmin neutralisirt die Säuren und bildet damit geschmacklose Salze, die aber mit Ausnahme der salicylsauren Verbindung nicht rein im festen Zustande zu erhalten sind, weil sie sich ungemein leicht zersetzen. Aus alkalischer Lösung geht das Physostigmin leicht in Aether und Benzol über, nicht so aus saurer Lösung.

Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium und Kaliumwismuthjodid fällen selbst sehr verdünnte Physostigminlösungen.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der wässerigen Physostigminlösung. Dieselbe ist anfangs farblos, wird bald röthlich und nach einigen Stunden tief roth und diese Farbenänderung wird durch Erwärmen, sowie durch Zusatz von Säuren oder Alkalien wesentlich beschleunigt. Die rothgewordenen Lösungen können, wenn ihre Zersetzung nicht schon zu weit vorgeschritten ist, durch Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, unterschwefligsaures Natron, sowie durch Thierkohle entfärbt werden.

In concentrirter Salpetersäure löst sich das Physostigmin zu einer gelben Flüssigkeit auf.

Chlorkalklösung in geringer Menge einer Lösung von Physostigmin zugesetzt, färbt roth, Ueberschuss von Chlorkalk zerstört diese Färbung.

Sehr bemerkenswerth ist die physiologische Wirkung des Physostigmins auf das Auge, es bewirkt nämlich, selbst in geringen Spuren applicirt, auffällige Verengerung der Pupille und man kann diese Wirkung, indem man sich einer Katze als Versuchsthier bedient, sehr wohl zum Nachweis dieses Alkaloides verwerthen.

Pikrotoxin.

In den sogenannten Kokkelskörnern, den Früchten von Anamirta cocculus hat man einen krystallisirten Bitterstoff aufgefunden, der mit dem Namen *Pikrotoxin* bezeichnet wurde. Durch eingehende Untersuchungen haben v. Barth und Kretschy dargethan, dass dieser bis dahin für einheitlich gehaltene Körper ein Gemenge von zwei verschiedenen Verbindungen sei: dem sehr giftigen, bitter schmeckenden *Pikrotoxin* ($C_{15} H_{16} O_6$) und dem nicht giftigen, gleichfalls bitter schmeckenden *Pikrotin* ($C_{25} H_{30} O_{12}$). Die Trennung dieser beiden Substanzen ist ungemein schwierig; in der Praxis hat man es ausschliesslich mit dem Gemenge derselben zu thun.

Aus reinen Lösungen krystallisirt das Pikrotoxin in farblosen, glänzenden, meist sternförmig gruppirten Nadeln, aus gefärbten unreinen Lösungen in verfilzten Fäden, die erst allmälig zu solideren Nadeln, bisweilen auch zu Blättchen sich umwandeln. Es ist geruchlos,

schmeckt sehr bitter, reagirt neutral und ist linksdrehend, sein Schmelzpunkt liegt bei 199°—201° C.

Kaltes Wasser löst das Pikrotoxin schwer, kochendes Wasser viel leichter, in siedendem Weingeist ist es sehr leicht löslich, auch Aether, Chloroform und Amylalkohol lösen es auf. Alkalische Laugen, sowie Ammoniak lösen das Pikrotoxin viel leichter als reines Wasser, Säuren fällen aus den alkalischen Lösungen die unveränderte Substanz. Das Pikrotoxin verhält sich demnach starken Basen gegenüber als eine schwache Säure.

Wässerige Lösungen des Pikrotoxins, wenn dieselben neutral oder sauer sind, geben beim Ausschütteln mit Aether, Amylalkohol oder Chloroform das Pikrotoxin an diese Lösungsmittel ab und dadurch ist eine Trennung desselben von den Alkaloiden (mit Ausnahme des Colchicins) möglich. Benzol und Petroleumäther nehmen das Pikrotoxin weder aus der neutralen noch aus der sauren wässerigen Lösung auf, ebenso nimmt es Aether aus alkalischen Lösungen nicht auf.

Die allgemeinen Reagentien Jodjodkalium, Gerbsäure, Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid fällen Pikrotoxinlösungen nicht.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pikrotoxin zu einer schön goldgelben Flüssigkeit auf, welche sich beim Erhitzen zuerst bräunt, dann schwärzt. Setzt man der gelben Lösung in Schwefelsäure ein Stäubchen chromsaures Kalium zu, so färbt sich die Flüssigkeit violett, bei Zusatz von einer etwas grösseren Menge des chromsauren Salzes wird sie braun.

Pikrotoxin reducirt in der Wärme alkalische Kupferoxydlösung unter Abscheidung eines gelbrothen Niederschlages von Kupferoxydul, am besten führt man die Reaction mit der Fehling'schen Flüssigkeit aus; eine Lösung von Kupfervitriol wird mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzt und dann so viel Seignettsalz (weinsaures Natron-Kali) zugefügt, bis eine dunkelblaue klare Flüssigkeit entsteht, die auch beim Kochen klar bleiben muss und sich nicht entfärben darf, zu dieser heissen Lösung setzt man die auf Pikrotoxin zu prüfende hinzu, worauf sofort die Ausscheidung von Kupferoxydul eintritt, wenn Pikrotoxin vorhanden ist.

Mischt man nach dem Vorschlage von Langley das Pikrotoxin mit der dreifachen Menge von salpetersaurem Kalium und durchfeuchtet dann diese Mischung mit concentrirter Schwefelsäure, so beobachtet man zunächst keine auffallende Erscheinung; übersättigt man aber nun mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, so entsteht vorübergehend eine ziegelrothe Färbung.

Da sowohl Pikrotoxin, als insbesondere Extracte der Kokkelskörner nicht selten dem Biere zugesetzt werden, um dasselbe bitter zu machen, so kommt man in der forensisch-chemischen Praxis bisweilen in die Lage, diesen giftigen Körper im Biere nachzuweisen; über die Methoden, welche dazu am zweckmässigsten zu gebrauchen sind, soll später berichtet werden, wenn die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel auf Verfälschungen behandelt werden wird.

Strychnin.

Das *Strychnin* ($C_{21} H_{22} N_2 O_2$) findet sich neben Brucin in den Samen der Pflanzen, welche zur Gattung Strychnos gehören und wird auch aus diesen dargestellt; man erhält dasselbe beim langsamen Verdunsten alkoholischer Lösungen in Form kleiner, weisser Prismen, bei raschem Verdampfen oder schnellem Erkalten seiner heissen Lösungen als ein körnig krystallinisches Pulver. Es ist geruchlos, schmeckt intensiv und anhaltend bitter und dieser Geschmack ist selbst bei enorm verdünnten Lösungen noch deutlich wahrnehmbar. Im Wasser ist das Strychnin sehr schwierig löslich, (1 Theil Strychnin braucht zur Lösung nahezu 7000 Theile kalten und 2500 Theile siedenden Wassers) in absolutem Alkohol, sowie in absolutem Aether ist es unlöslich, in wässerigem Weingeist ist es schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gut, in der Siedehitze leicht löslich; Chloroform löst ungefähr 20%, Amylalkohol 0·55%, Benzol 0·6% seines Gewichtes an Strychnin auf. Auch in flüchtigen und fetten Oelen ist das Alkaloid merklich löslich. Beim langsamen Verdunsten der Lösungen scheidet sich das Strychnin im krystallisirten Zustande ab. Die weingeistige Lösung des Alkaloides ist stark linksdrehend, saure Lösungen besitzen ein viel geringeres Drehungsvermögen, als die des freien Strychnins.

Gegen Säuren verhält sich das Strychnin als eine kräftige Base und bildet mit ihnen Salze, die ausserordentlich bitter schmecken und meist gut krystallisiren. Die Strychninsalze sind nicht durchgehends im Wasser gut löslich; so z. B. löst sich das chromsaure Salz nur spurenweise auf, aber von angesäuertem Wasser werden sie gelöst, in Weingeist sind sie löslich, in Aether, Benzol, Chloroform und Amylalkohol dagegen unlöslich. Das am häufigsten verwendete Salz ist das *salpetersaure Strychnin* ($C_{21} H_{22} N_2 O_2, H N O_3$), welches feine, seidenglänzende, büschlig verwachsene Nadeln repräsentirt, die in 50 Theilen kalten, 2 Theilen siedenden Wassers, sowie in 60 Theilen kalten und in 2 Theilen siedenden Weingeistes (von 80%) sich zu einer klaren, neutral reagirenden Flüssigkeit lösen.

Aus den wässerigen Lösungen der Strychninsalze scheiden Ammoniak, die ätzenden Alkalien und die kohlensauren Salze der Alkalien das Strychnin ab, und es kann dasselbe durch Ausschütteln mit Aether, Chloroform, Benzol oder Amylalkohol der wässerigen Flüssigkeit entzogen werden, indem es in diese Lösungsmittel übergeht.

Von den allgemeinen Reagentien verhalten sich die Gerbsäure, Pikrinsäure, das Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid und Jodjodkalium gegen Strychninsalzlösungen ausserordentlich empfindlich, Goldchlorid und Platinchlorid sind weniger empfindlich; rothes chromsaures Kalium erzeugt in der mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereiteten Strychninlösung einen gelben krystallinischen Niederschlag von chromsaurem Strychnin, rothes Blutlaugensalz einen gelben krystallinischen Niederschlag von ferridcyanwasserstoffsaurem Strychnin. Chlorwasser erzeugt einen weissen Niederschlag (bestehend aus einem Chlorsubstitutionsproducte), der von Ammoniak gelöst wird.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Strychnins gegen Schwefelsäure und gewisse Oxydationsmittel. Wenn man Strychnin in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auflöst, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche auf Zusatz einer sehr geringen Menge eines der Oxydationsmittel: chromsaures Kalium, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, rothes Blutlaugensalz, chlorsaures Kalium, jodsaures Kalium, Ceroxyd, blau, dann rasch hintereinander violett und kirschroth wird und allmälig wieder verblasst. Diese schöne Reaction tritt nur ein, wenn man nicht zu viel von dem Oxydationsmittel zusetzt, weil ein Ueberschuss desselben die Farben zerstört. In der Regel wendet man das chromsaure Kalium oder das von Sonnenschein empfohlene Ceroxyd an und man führt die Reaction auf folgende Weise aus: Das Strychnin wird in einem Uhrglase oder Porcellanschälchen in einigen Tropfen concentrirter reiner Schwefelsäure gelöst, die Lösung durch Umschwenken in dem Gefässe ausgebreitet und nun ein stecknadelkopfgrosses Körnchen von chromsaurem Kalium eingetragen, worauf man das Schälchen neigt. Die an dem Körnchen vorbeifliessende Säure löst eine Spur desselben auf, welche genügt, die blaue und violette Färbung zu erzeugen; man sieht daher so gefärbte Streifen von dem chromsauren Kalium aus herabfliessen.

Am schönsten wird diese Reaction erhalten, wenn chromsaures Strychnin oder ferridcyanwasserstoffsaures Strychnin im noch feuchten Zustande in concentrirte Schwefelsäure eingetragen werden; man erhält sofort eine prachtvoll blau gefärbte Lösung, die ganz allmälig die geschilderte Farbenwandlung durchmacht.

Dieses Verhalten verwerthet man zweckmässig in folgender Weise für die Anstellung der Strychninreaction: Man löst das Strychnin, resp. die aus dem Untersuchungsobjecte abgeschiedene, auf Strychnin zu prüfende Verbindung, in wenig schwefelsäurehältigem Wasser und versetzt in einem Schälchen mit einer Auflösung von chromsaurem Kalium. Wenn sich nach einigen Stunden der Niederschlag von chromsaurem Strychnin am Boden dicht zusammengesetzt hat, giesst man vorsichtig, ohne den Niederschlag aufzurütteln, die Flüssigkeit ab, saugt die letzten Tropfen derselben durch einen seitlich angelegten Filtrirpapierstreifen ab und trägt den so erhaltenen Niederschlag direct in die concentrirte Schwefelsäure ein.

Ist die Menge des Strychnins sehr gering, so verdampft man die alkoholische oder ätherische Lösung desselben in einem kleinen Schälchen zur Trockene, giesst dann einige Tropfen verdünnte Lösung von saurem chromsauren Kalium darauf, benetzt durch Umschwenken den ganzen Abdampfrückstand und lässt nach einigen Minuten durch Neigen des Schälchens die Flüssigkeit abfliessen, worauf man das den Boden bedeckende chromsaure Strychnin mit einigen Tropfen kalten Wassers wäscht; nachdem dieses Waschwasser durch Neigen des Schälchens entfernt ist, kann man den feuchten Niederschlag in Schwefelsäure eintragen oder in dem Schälchen direct mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen, worauf prächtige Blaufärbung erfolgt (Otto).

Das chromsaure Strychnin zersetzt sich beim Aufbewahren und zeigt nach längerer Zeit nicht mehr die Blaufärbung, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird; diese Zersetzung geht nur langsam vor sich und sie bildet für den Strychninnachweis bei gerichtlichen Untersuchungen kein Hinderniss, weil man ja in diesen Fällen immer das frisch bereitete Salz sofort zur Reaction verwendet.

Will man sich des Ceroxydes bedienen, welches unter den angeführten Oxydationsmitteln für diese Reaction entschieden den Vorzug verdient, so trägt man eine sehr geringe Menge desselben in die schwefelsaure Lösung des Strychnins ein und rührt um; es tritt dann alsbald die blaue, violette und kirschrothe Färbung ein, welch' letztere einige Tage erhalten bleibt. Gerade in der längeren Dauer der Farbenerscheinungen, welche durch das Ceroxyd erzielt wird, liegt ein grosser Vortheil.

Die ausser dem chromsauren Kalium und dem Ceroxyde angeführten Oxydationsmittel bieten für die Vornahme der Strychninreaction keinerlei Vortheil, ja die meisten von ihnen haben die unangenehme Eigenschaft, dass die durch sie bewirkten Farbenerscheinungen sehr unbeständig sind, also nach wenigen Augenblicken verschwinden; aus diesem Grunde werden diese Oxydationsmittel in der Regel nicht verwendet.

Die geschilderte charakteristische Strychninreaction wird durch die Gegenwart von Morphin gestört, welches letztere ein kräftiges Reductionsmittel ist; diese Störung erfolgt jedoch nur, wenn nennenswerthe Mengen von Morphin anwesend sind. Da aus einer alkalischen wässerigen Lösung beider Alkaloide von Aether nur das Strychnin aufgenommen wird, so ist auf diesem Wege eine Trennung der beiden Alkaloïde leicht möglich.

Auch durch erhebliche Mengen von Brucin wird die Strychninreaction beeinträchtigt, indem die letztere durch chromsaures Kalium erst erfolgt, wenn alles Brucin oxydirt ist. Da bei Vergiftungen mit Brechnüssen oder Ignatiusbohnen oder anderen Pflanzentheilen, welche Brucin und Strychnin neben einander enthalten, aus der Untersuchung ein Gemenge dieser beiden Alkaloide hervorgeht, so ist es wichtig, eine und die andere Trennungsmethode zu kennen. Wenn ein Gemisch von Brucin und Strychnin bei gewöhnlicher Temperatur mit absolutem Alkohol übergossen wird, so löst sich das Brucin leichter und schneller auf als das Strychnin und man kann daher, wenn nach kurzer Einwirkung des Alkohols die Lösung filtrirt wird, eine allerdings nicht scharfe, aber für die weiter vorzunehmenden Reactionen genügende Trennung bewirken.

Eine zweite Trennungsmethode, die für den vorliegenden Zweck genügt, besteht darin, dass man eine möglichst concentrirte wässerige Lösung der Salze beider Alkaloide (z. B. der schwefelsauren Salze) mit Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht; es scheidet sich nur Strychnin ab und in dem Filtrate hat man das Brucin, welches durch Ausschütteln mit Aether oder Benzol gewonnen werden kann.

Am besten wird die Trennung von Strychnin und Brucin mit chromsaurem Kalium vorgenommen. Wenn man eine schwach essigsaure wässerige Lösung der beiden Alkaloide mit der Lösung von chromsaurem Kalium versetzt, so entsteht, wenn die Lösung der Alkaloide nicht zu verdünnt ist, sofort ein Niederschlag von chromsaurem Strychnin, und es scheidet sich in kurzer Zeit das Strychnin fast vollständig in Form dieser Verbindung ab, so dass man, wenn filtrirt wird, im Filtrate nur Brucin hat; aus diesem Filtrate krystallisiren nach längerem Stehen lange gelbe Krystallnadeln.

Veratrin.

Das *Veratrin* ($C_{32}H_{52}N_2O_8$) kommt in den Samen von Sabadilla officinalis neben anderen Alkaloiden vor. Das im Handel vorkommende Veratrin ist ein weisses Pulver, das unter dem Mikroskope krystallinische Beschaffenheit zeigt; durch Umkrystallisiren aus verdünntem und dann aus starkem Weingeist kann man grosse, gut ausgebildete farblose Prismen von Veratrin erhalten, die an der Luft allmälig verwittern.

Dieses Alkaloid ist geruchlos, wenn aber nur ein Stäubchen desselben in die Nase gelangt, so erregt dasselbe heftiges, anhaltendes Niessen; der Geschmack ist scharf, brennend, aber nicht bitter. Bei 115° C. schmilzt es zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden amorphen Masse erstarrt; durch Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Zersetzung herbeigeführt.

In kaltem Wasser ist das Veratrin so gut wie unlöslich, von siedendem Wasser braucht es 1000 Theile zur Lösung; gewöhnlicher Weingeist, absoluter Alkohol, sowie Chloroform lösen das Veratrin sehr leicht auf, Aether, Benzol und Amylalkohol lösen es auch noch ziemlich leicht auf, dagegen Petroleumäther, Glycerin und fette Oele bedeutend schwieriger.

Die Lösungen des freien Veratrins, sowie jene seiner Salze sind optisch inactiv; die wässerige und weingeistige Lösung reagiren alkalisch.

Die Säuren werden vom Veratrin vollständig neutralisirt unter Bildung der Veratrinsalze, welche meist amorph, gummiartig und nur schwierig krystallisirt zu erhalten sind. In Folge dieser Salzbildung ist das Veratrin in angesäuertem Wasser leicht löslich.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der wässerigen Lösungen von Veratrinsalzen gegen einige Lösungsmittel: Wird eine schwach saure Lösung mit Aether oder Benzol ausgeschüttelt, so geht ein merklicher Theil des Alkaloides in diese Lösungsmittel über; ist die Lösung stark sauer, so werden derselben durch Ausschütteln mit Aether oder Benzol nur Spuren vom Alkaloid entzogen, aber Chloroform und Amylalkohol nehmen selbst aus solchen Lösungen ziemlich viel Veratrin auf. In Petroleumäther geht das Veratrin weder aus der neutralen, noch aus der sauren Lösung über.

Aus den Lösungen der Veratrinsalze fällen Ammoniak, Aetzkali, sowie Alkalicarbonate das Veratrin in Form weisser Flocken, die im

Ueberschusse von Ammoniak etwas löslich sind. In den sauren Lösungen erzeugen selbst bei grosser Verdünnung: Phosphormolybdänsäure einen hellgelben, Phosphorantimonsäure einen schmutzig weissen, Pikrinsäure einen gelben, Jodjodkalium einen kermesfarbenen, Kaliumquecksilberjodid einen gelbweissen, Goldchlorid einen hellgelben Niederschlag, Gerbsäure erst nach längerer Zeit Flocken, die sich in warmer Salzsäure lösen, Quecksilberchlorid und Platinchlorid fällen nur bei etwas grösserer Concentration der Lösung.

Eine sehr charakteristische Reaction zeigt das Veratrin gegen Schwefelsäure. Trägt man das trockene Alkaloid in die concentrirte Säure ein, so ballt es sich zu einem harzigen, gelben Klümpchen zusammen, das sich bald zu einer hellgelben Flüssigkeit löst, die sich, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt, allmälig orangegelb, dann blutroth und endlich dunkel kirschroth färbt. Wird die Lösung erwärmt, so geht die gelbe Farbe derselben sofort in eine dunkelrothe über.

In concentrirter Salzsäure löst sich Veratrin bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen anfangs blassroth, allmälig aber dunkelkirschroth färbt und diese Färbung viele Tage lang behält.

Eine andere charakteristische Reaction zeigt das Veratrin gegen Zucker und Schwefelsäure: Man löst in einem Porcellanschälchen etwas Veratrin in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf, indem man das Alkaloid mit einem kleinen Pistill in der Säure verreibt; in die gelbe Lösung trägt man nun etwas gepulverten Rohrzucker ein und setzt dann das Mischen durch Reiben mit dem Pistill fort. Alsbald wird die Flüssigkeit olivengrün, dann grasgrün und endlich prächtig dunkelblau.

Abscheidung der Pflanzengifte aus den Untersuchungsobjecten.

Die im Vorhergehenden aufgezählten allgemeinen und Special-Reactionen lassen sich selbstverständlich nur dann direct auf ein Untersuchungsobject anwenden, wenn dasselbe ein reines Pflanzengift im freien Zustande oder ein Salz desselben repräsentirt, oder wenn eine wässerige oder weingeistige Lösung solcher Körper vorliegt. In diesem Falle hat man für die betreffenden Reactionen, welche in Lösung vorgenommen werden, den Körper in reinem oder saurem Wasser zu lösen, resp. wenn eine Lösung vorliegt, für jene Reactionen, welche die Substanz in fester Form erfordern, das Lösungsmittel bei gelinder Wärme zu verdampfen.[1])

Sind auch die Fälle, in denen bei gerichtlichen Untersuchungen reine Pflanzengifte in fester oder gelöster Form den Gegenstand der Untersuchung bilden, nicht gar zu häufig, so

---

[1]) Für die allgemeinen Alkaloidreactionen müsste, wenn eine alkoholische Lösung vorliegt, der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und der Abdampfrückstand in angesäuertem Wasser gelöst werden.

ereignen sie sich doch auch nicht zu selten; schon oft wurden nach begangenen Verbrechen bei Hausdurchsuchungen Alkaloide, wie: Atropin, Morphin, Strychnin, aufgefunden und es musste deren chemische Untersuchung eingeleitet werden, weil die genaue Kenntniss dieser Substanzen für den Richter von Wichtigkeit war. Allerdings kommt der Gerichtschemiker viel öfter in die Lage, in Arzneien, Speisen, Getränken, in Erbrochenem, Harn, endlich in Leichentheilen Pflanzengifte nachzuweisen. Da handelt es sich vor Allem darum, die in der Regel nur geringe Menge des Giftes aus dem grossen Volumen des Untersuchungsobjectes abzuscheiden, d. h. von allen fremden Substanzen zu trennen.

Für diese letzteren Fälle hat Stas schon im Jahre 1851 ein Verfahren angegeben, zu dessen Bearbeitung er durch den berühmt gewordenen Process Bocarmé veranlasst wurde; in diesem Processe entwickelte er als Experte eine erfolgreiche Thätigkeit, indem es ihm gelang, mit Hilfe seiner Methode aus den Organen des Vergifteten und aus Stücken eines Fussbodens Nicotin abzuscheiden und durch alle charakteristischen Reactionen als solches zu erkennen.

Das Verfahren von Stas ist, wenn auch etwas modificirt, noch heute allgemein im Gebrauche und hat sich im Laufe der Jahre vortrefflich bewährt. Man arbeitet darnach in folgender Weise: Breiige Untersuchungsobjecte, wie Magen- und Darminhalt, Speisen, werden direct, Organe, wie Herz, Leber, Lunge, nachdem sie vorher fein zerschnitten wurden, in eine geräumige Kochflasche gebracht und daselbst mit dem doppelten Gewichte von reinem, fuselfreien Weingeist[1]), der wenigstens 90% Alkohol enthält, übergossen, worauf man von einer concentrirten wässerigen Weinsäure-Lösung tropfenweise so viel zusetzt, dass die ganze Masse nach dem Umschütteln deutlich sauer reagirt; ein bedeutender Ueberschuss von Weinsäure, der mindestens auch ganz überflüssig wäre, ist dabei zu vermeiden. Die Kochflasche wird durch 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade auf 70° bis 75° C. erwärmt und damit nicht zu viel Alkohol verdampft, der Hals derselben mit einem durchbohrten Korke verschlossen, in dessen Bohrung eine etwa 1 Meter lange Glasröhre von 6—8 Mm. innerem Durchmesser steckt; in dieser Röhre condensiren sich die Alkoholdämpfe und

[1]) Der käufliche, selbst rectificirte Weingeist enthält meistens kleine Mengen von flüchtigen basischen Verbindungen, die bei gerichtlichen Untersuchungen auf Pflanzengifte stören. Man muss daher für solche Zwecke den Weingeist reinigen und das geschieht einfach dadurch, dass man denselben mit Weinsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und dann in einem reinen Destillirapparate unter Anwendung des Wasserbades rectificirt. Damit diese Operation der Weingeist-Reinigung nicht bei jeder Untersuchung separat ausgeführt werden muss, empfiehlt es sich, ein- für allemal einen grösseren Vorrath von solchem über Weinsäure rectificirten Weingeist anzufertigen.

der flüssige Alkohol tropft in die Kochflasche zurück. Ist lange genug erwärmt, so nimmt man die Kochflasche vom Wasserbade weg und lässt vollständig bis zur Zimmertemperatur abkühlen, worauf man durch ein mit Weingeist benetztes Filter filtrirt [1]) und den auf dem Filter bleibenden unlöslichen Rückstand einige Male mit starkem Weingeist nachwäscht.

Bisweilen muss man noch Pflanzengifte in solchen Untersuchungsobjecten aufsuchen, welche schon zur Prüfung auf Blausäure und Phosphorsäure verwendet, also mit Wasser verdünnt und angesäuert der Destillation unterworfen wurden. In einem solchen Falle wird die im Destillirgefäss gebliebene Masse, wenn sie mit einer Mineralsäure angesäuert ist, vor Allem durch Zusatz von kohlensaurem Natron neutralisirt, hierauf mit Weinsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zur breiigen Consistenz verdampft; sodann erfolgt die Behandlung mit dem doppelten Gewichte von reinem Weingeist bei 70°—75° C. in der oben beschriebenen Weise.

Das gesammte weingeistige Filtrat wird in einer flachen Porcellanschale auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme eingedampft. Stas schrieb ursprünglich vor, bei diesem Eindampfen die Temperatur von 35° C. nicht zu überschreiten; in der Regel wird man ohne Schaden bei höherer Temperatur, etwa 60° C., eindampfen können und nur wenn Apomorphin, Atropin, Hyoscyamin oder Physostigmin aufzusuchen sind, muss das Eindampfen bei möglichst niederer Temperatur (am besten im Vacuum über Schwefelsäure) vorgenommen werden; in diesem Falle muss auch schon die Extraction des Untersuchungsobjectes mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur geschehen.

Die Weinsäure, welche man dem Untersuchungsobjecte bis zur sauren Reaction zugesetzt hat, verwandelt die Alkaloide, welche im freien Zustande vorhanden sind, in die entsprechenden Salze und diese gehen dann bei der Extraction mit Weingeist vollständig in dieses Lösungsmittel über. Das weingeistige Filtrat enthält demnach das Pflanzengift [2]), wenn ein solches vorhanden war, ausserdem Fett, harzartige Substanzen, Farbstoffe und eine Reihe anderer organischer, nicht näher zu definirender Stoffe, die man gewöhnlich als Extractivstoffe zusammenfasst; die Hauptmenge der

---

[1]) Bevor man an's Filtriren geht, ist jedenfalls mit Lackmuspapier die Reaction der Flüssigkeit zu prüfen; dieselbe muss unbedingt sauer sein, und wenn sie nicht sauer wäre, so müsste Weinsäure zugefügt und neuerdings erwärmt werden. Wenn alkalische Massen vorliegen, die vom Weingeist schwer durchdrungen werden, so reagiren dieselben nach dem ersten Weinsäurezusatz sauer, aber sobald der Weingeist aus dem Innern der Massen die alkalisch reagirenden Substanzen herausgeholt hat, wird die Reaction entweder neutral oder alkalisch, wenn nicht genug Weinsäure vorhanden war.

[2]) Auch Digitalin und Pikrotoxin gehen in den Alkohol über.

festen und flüssigen Gewebsbestandtheile der thierischen oder pflanzlichen Untersuchungsobjecte sind unlöslich zurückgeblieben.

Das Eindampfen des weingeistigen Filtrates wird so lange fortgesetzt, bis der Alkohol vollkommen entfernt ist; meistens scheidet sich dann aus der nunmehr wässerigen Flüssigkeit Fett und harzartige Substanz aus, welche durch Filtration entfernt werden, worauf man das Filtrat weiter eindampft, bis dasselbe die Consistenz eines Syrupes angenommen hat. Dieser Syrup wird nun neuerdings mit Alkohol extrahirt, um die Pflanzengifte in Lösung zu bringen und von einer Menge fremder Stoffe, die bei der ersten Extraction in Lösung gegangen sind [1]), zu trennen. Zu diesem Zwecke setzt man dem syrupdicken Abdampfrückstande zunächst einige Tropfen absoluten Alkohols zu, rührt um, bis die Masse gleichförmig geworden und wiederholt das Zutropfen des Alkohols und das Umrühren, bis eine flockige Ausscheidung beginnt, worauf man in einzelnen grösseren Portionen noch so lange Alkohol hinzufügt, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr trübt; würde man den syrupdicken Abdampfrückstand auf einmal mit einer grösseren Menge Alkohol versetzen, so wäre eine vollständige Extraction nicht zu erreichen, weil die im Alkohol unlöslichen Substanzen sich als eine zähe, zusammenhängende Masse abscheiden, welche das Eindringen des Alkohols und somit die Auflösung der im Innern befindlichen löslichen Stoffe verhindern. Die alkoholische Lösung wird nun wieder von dem Unlöslichen abfiltrirt und das Filtrat in gelinder Wärme verdampft; sollte dabei ein sehr beträchtlicher Abdampfrückstand erhalten werden, so kann man dessen Extraction mit absolutem Alkohol nochmals wiederholen, man wird dann möglicherweise noch etwas von den fremden Substanzen los werden.

Der nach dem Abdampfen des zuletzt erhaltenen alkoholischen Auszuges bleibende Rückstand, welcher sauer reagiren muss [2]), wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung in einem Schüttelkölbchen (siehe Fig. 2, Seite 53) mit reinem Aether [3]) ausgeschüttelt. Dieses Ausschütteln mit Aether hat den Zweck, aus der Flüssigkeit manche verunreinigende Substanzen, wie Fett,

---

[1]) Man muss eben bedenken, dass bei der ersten Extraction thatsächlich verdünnter Weingeist zur Anwendung kam, weil ja das Untersuchungsobject viel Wasser enthielt und dieses den zugesetzten Weingeist verdünnte.

[2]) Sollte die Lösung dieses Rückstandes sehr sauer sein, so kann man den grossen Ueberschuss der Säure durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter reiner Kali- oder Natronlauge abstumpfen; die Lösung muss aber entschieden sauer bleiben; sollte man unvorsichtig zu viel Lauge zugesetzt haben, so müsste neuerdings mit Weinsäurelösung schwach angesäuert werden.

[3]) Ausser dem Aether werden zur Extraction der Pflanzengifte noch angewendet: Petroleumäther, Benzol, Chloroform und Amylalkohol.

Farbstoffe u. dgl. zu entfernen; die überwiegende Mehrzahl der Alkaloidsalze gehen aus der sauren wässerigen Lösung nicht in den Aether über, indessen muss man sich doch daran erinnern, dass ausser den nicht alkaloidischen Pflanzengiften Pikrotoxin und Digitalin auch Colchicin und in geringer Menge Veratrin und selbst Spuren von Atropin aus der sauren wässerigen Lösung in den Aether übergehen.

Nachdem man die wässerige, saure Flüssigkeit mit Aether tüchtig geschüttelt hat, stellt man das Schüttelkölbchen ruhig hin, bis sich die wässerige und ätherische Flüssigkeit scharf von einander abgesondert haben, dann öffnet man zuerst oben den Stöpsel, hierauf vorsichtig den Hahn und lässt die wässerige Flüssigkeit in ein untergestelltes Kölbchen oder Becherglas abfliessen, zuerst im Strahle, dann, indem man den Hahn theilweise schliesst, tropfenweise. Wenn alle wässerige Flüssigkeit abgeflossen ist, schliesst man den Hahn vollständig und giesst durch die obere Oeffnung die ätherische Lösung in eine flache Glasschale. Das Ausschütteln der in das Schüttelkölbchen zurückgegossenen wässerigen Flüssigkeit mit neuen Portionen Aether wird in der beschriebenen Weise so oft wiederholt, bis sich der Aether nicht mehr färbt, bis er also Alles, was sich unter diesen Verhältnissen in ihm lösen kann, aufgenommen hat.

Die vereinigten ätherischen Lösungen wollen wir mit ***A***, die wässerige, saure, von der Ausschüttelung mit Aether restirende Flüssigkeit mit ***B*** bezeichnen.

Die ätherische Lösung ***A*** kann, wie schon erörtert, Fett, harzige Substanzen, Farbstoffe, von den Pflanzengiften aber auch Colchicin, Pikrotoxin, Digitalin, Spuren von Veratrin und Atropin, und wenn Apomorphin in dem Untersuchungsobjecte enthalten ist, auch dessen Zersetzungsproducte enthalten. Die letzteren verleihen dem Aether eine rothe oder violette Färbung und bieten dadurch einen willkommenen Hinweis auf die Anwesenheit des Apomorphins. Es handelt sich nun vor Allem darum, den Aether zu entfernen und die darin gelösten Stoffe in fester Form zu gewinnen; dies geschieht, indem man die Lösung in einer flachen Schale auf einem schwach geheizten Wasserbade bei einer 30° C.

Da in diesen Lösungsmitteln, wie sie aus dem Handel bezogen werden, bisweilen flüchtige basische Körper enthalten sind, welche die Untersuchung auf Pflanzengifte wesentlich stören, so hat man diese genannten Lösungsmittel vorher zu reinigen, und das geschieht dadurch, dass man dieselben mit Wasser, dem man etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, wiederholt tüchtig durchschüttelt, dann in einem Scheidetrichter von der wässerigen Schichte trennt und aus einem gläsernen Destillirapparate destillirt. Die Schwefelsäure nimmt die vorhandenen Basen auf und führt sie in die wässerige Flüssigkeit über. Es ist zweckmässig, sich einen grösseren Vorrath von so gereinigten Lösungsmitteln anzulegen.

nicht übersteigenden Temperatur verdampft. Der Abdampfrückstand, welcher in der Regel gelb oder braun aussieht und von fettiger oder harzartiger Beschaffenheit ist, wird mit destillirtem Wasser übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei, wenn genug Wasser zugesetzt wurde, alles Pikrotoxin, Digitalin und Colchicin in Lösung gehen, während die verunreinigenden fetten und harzigen Substanzen ungelöst bleiben. Die wässerige Lösung wird von dem Ungelösten abfiltrirt und zunächst durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt [1]), worauf man dieselbe zunächst auf ihren Geschmack prüft; Pikrotoxin verursacht einen sehr stark bitteren, Digitalin einen weniger bitteren, kratzenden Geschmack; auch Colchicin schmeckt bitter. Eine weitere Prüfung wird mit den allgemeinen Alkaloidreagentien vorgenommen; Pikrotoxin wird durch diese Reagentien aus seinen Lösungen nicht gefällt, Digitalin wird nur durch Gerbsäure gefällt, Colchicin gibt mit den meisten allgemeinen Reagentien Niederschläge (vgl. Seite 311 und 312). Ueber die Ausführung dieser Reactionen mit den allgemeinen Alkaloidreagentien sei Folgendes bemerkt: Um möglichst mit dem Materiale zu sparen, saugt man von der zu prüfenden Flüssigkeit etwas in ein Capillarröhrchen [2]) und bringt dann durch Ausblasen je ein Tröpfchen auf ein Uhrglas, wo man wieder mittelst eines Capillarröhrchens das betreffende Reagens zusetzt. Die Uhrgläser stellt man auf ein mattes schwarzes Papier, um die Niederschläge besser wahrnehmen zu können.

Wenn diese Vorprüfung beendet ist, verdampft man die Lösung bei sehr gelinder Wärme und ganz allmälig zur Trockene und nimmt dann, wenn dieselbe rein genug, d. h. nicht zu stark gefärbt war, die Specialreactionen vor, welche im Vorausgehenden für Digitalin, Pikrotixin und Colchicin angegeben sind, u. zw. für dasjenige dieser drei Gifte, dessen Anwesenheit durch die Vorprüfung wahrscheinlich gemacht wurde. Wenn die wässerige Lösung stark gefärbt ist, so muss dieselbe vor dem Eindampfen entfärbt werden, weil man sonst einen dunkeln Abdampfrückstand erhalten würde, an dem die Specialreactionen nicht mit der erwünschten Deutlichkeit auftreten; man verdünnt die wässerige Lösung, setzt tropfenweise essigsaures Blei zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt ab und leitet in das klare Filtrat Schwefelwasserstoff ein, bis alles überschüssig zugesetzte Blei gefällt ist; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, welche meist ganz farblos ist, wird eingedampft und liefert in der Regel einen für die Specialreactionen brauchbaren Rückstand. Man hüte sich, einen grossen Ueberschuss von essigsaurem Blei anzuwenden, weil das Schwefelblei

---

[1]) Wenn die Lösung nennenswerthe Mengen von Colchicin enthält, so ist sie deutlich gelb gefärbt.

[2]) Solche Röhrchen, die auch bei den Flammenreactionen in Anwendung kommen, stellt man sich einfach durch Ausziehen einer weiteren Röhre vor der Gebläselampe her.

stets etwas von den Pflanzengiften zurückhält, und wenn dasselbe in grosser Menge entsteht, das vorhandene Pflanzengift vollständig zurückhalten kann, so dass die abfiltrirte Lösung nichts mehr davon enthält.

Auch sehr reine und kräftig entfärbende Thierkohle kann man zum Entfärben bisweilen mit Vortheil anwenden; man hat die Lösung einfach bei gewöhnlicher Temperatur mit einer geringen Menge der gepulverten Thierkohle zu schütteln, etwa $^1/_4$ Stunde damit in Berührung zu lassen und dann abzufiltriren. Die Anwendung der Thierkohle ist indessen nur einer erfahrenen Hand zu empfehlen, weil dieses Mittel den Lösungen nicht nur die Farbstoffe, sondern auch die Pflanzengifte entzieht und nur sehr schwer wieder abgibt. So vortheilhaft die einfache Behandlung mit ein wenig Thierkohle dem Sachkundigen sein kann, ebenso gefährlich kann sie für den Unerfahrenen werden, besonders wenn derselbe mit zu grossen Mengen derselben arbeitet.

Die wässerige, saure Lösung ***B*** wird auf dem Wasserbade erwärmt, um den gelösten Aether zu vertreiben, dann nach dem Abkühlen mit Kalilauge oder Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction (Braunfärbung des Curcumapapieres) versetzt und im Schüttelkölbchen mehrere Male nach einander in der schon beschriebenen Weise mit Aether ausgeschüttelt. Die dabei gewonnenen vereinigten ätherischen Lösungen mögen mit ***C,*** die resultirende wässerige, alkalische Flüssigkeit mit ***D*** bezeichnet werden.

Die ätherische Lösung ***C*** kann nun mit Ausnahme des Morphins und Apomorphins die übrigen Alkaloide enthalten, nämlich die flüssigen: Coniin, Nicotin, ferner die festen: Aconitin, Atropin, Brucin, Hyoscyamin, Narkotin, Physostigmin, Strychnin und Veratrin, ausserdem Reste von Colchicin und Digitalin, wenn diese beiden Gifte der sauren Lösung nicht vollständig durch Aether entzogen wurden, und ebenso Zersetzungsproducte des Apomorphins, die den Aether roth färben. Apomorphin und Morphin gehen aus der alkalischen, freies Aetzkali oder Aetznatron enthaltenden wässerigen Lösung nicht in den Aether über.

Die Lösung ***C*** wird nunmehr in einem kleinen, flachen Glasschälchen verdampft, u. zw. auf einem Wasserbade, dessen Temperatur durch ein kleines Flämmchen auf höchstens 30° C. gehalten wird; man trägt die Lösung portionenweise in das Schälchen ein, das vollständige Verdampfen des Aethers abwartend, bevor man eine neue Quantität Flüssigkeit nachgiesst. Aus der Beschaffenheit des Abdampfrückstandes kann man sofort erkennen, ob ein flüssiges oder festes Alkaloid vorliegt. Coniin und Nicotin bleiben nämlich in Form mehr oder weniger gelb oder braun gefärbter öliger Tropfen von heftigem Geruche zurück, während die übrigen festen Alkaloide als feste, zum Theil krystallinische Abdampfrückstände gewonnen werden.

Hinterlässt die ätherische Lösung beim Verdampfen keinen Rückstand, dann ist selbstverständlich die Anwesenheit eines

Alkaloides überhaupt ausgeschlossen; dieser letztere Fall dürfte indessen bei der Untersuchung von Leichentheilen kaum jemals vorkommen, da in den letzteren fast ausnahmslos Ptomaïne enthalten sind, welche in den Aether übergehen; man erhält dann auch bei Abwesenheit eines Pflanzengiftes doch einen Abdampfrückstand.

Vor Allem hat man nun den Abdampfrückstand der ätherischen Lösungen mit den allgemeinen Alkaloidreagentien zu prüfen, ob er wirklich ein Alkaloid ist oder ein solches enthält, denn es könnten ja möglicherweise auch andere, nicht alkaloidische Substanzen in den Aether übergegangen sein, die beim Abdampfen desselben zurückbleiben. Man bringt eine kleine Probe des Abdampfrückstandes auf ein Uhrglas, tropft 2—3 Tropfen Wasser darauf, setzt mittelst eines Glasstabes ein sehr kleines Tröpfchen Salzsäure zu und rührt gut um; entsteht eine klare Lösung, so kann dieselbe direct zu den Reactionen verwendet werden, bleibt aber die Flüssigkeit selbst nach dem Erwärmen trübe, so muss sie, mit Wasser verdünnt, durch ein winziges Filterchen filtrirt und das klare Filtrat auf dem Wasserbade bis auf wenige Tropfen eingedampft werden. Von dieser klaren Lösung, welche, wenn ein Alkaloid vorhanden, dasselbe als salzsaures Salz enthält, werden mittelst eines Capillarröhrchens Tröpfchen auf Uhrgläser vertheilt und daselbst mit den allgemeinen Alkaloidreagentien versetzt. Sollten durch diese Reagentien nicht die entsprechenden Reactionen (Niederschläge) herbeigeführt werden, dann ist ein Alkaloid nicht vorhanden. Treten dagegen die allgemeinen Reactionen [1]) ein, so ist die Möglichkeit gegeben, dass ein Pflanzenalkaloid vorliegt und man hat nun durch Specialreactionen dasselbe zu bestimmen.

Ist das Alkaloid ölig, flüssig, so hat man die physikalischen Eigenschaften desselben zu beobachten und dann die für Coniin (Seite 299) und Nicotin (Seite 302) charakteristischen Reactionen anzustellen. Nur wenn alle Eigenschaften und Reactionen für das eine oder andere dieser beiden flüchtigen Alkaloide stimmen, ist man berechtigt, die Gegenwart desselben als bewiesen anzusehen.

Ist der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung fest, dann muss man vor Allem nachsehen, ob derselbe zur Anstellung von Specialreactionen rein genug, d. h. insbesondere wenig gefärbt aussieht. Meist präsentirt sich dieser Rückstand, wenn das Abdampfen recht langsam vor sich ging, so dass oben in der Schale ein Ring von mehr oder weniger gelb oder braun gefärbter, amorpher Substanz vorhanden ist, während am Boden der Schale

---

[1]) Das Eintreten der allgemeinen Reactionen allein beweist noch durchaus nicht die Gegenwart eines Pflanzenalkaloids, denn auch die Ptomaïne zeigen diese Reactionen, wie später noch ausführlich erörtert werden soll.

die reineren Partien des Alkaloides, bisweilen einzelne ganz farblose Krystalle desselben sich befinden. Kann man genug solcher reiner Krystalle oder Partikelchen auslesen, so verwendet man dieselben sofort für die Specialreactionen; wenn dies aber nicht der Fall, wenn der Abdampfrückstand noch zu unrein ist, dann muss eine Reinigung desselben vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke löst man den Abdampfrückstand in Aether, giesst diese Lösung in ein Schüttelkölbchen, setzt Wasser zu und hierauf ein Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure, worauf man umschüttelt und die Reaction der Flüssigkeit mit Lackmuspapier prüft; wenn dieselbe nicht sauer wäre, so hätte man neuerdings und so lange verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zuzusetzen, bis nach dem Umschütteln deutlich saure Reaction vorhanden ist. Das Alkaloid verbindet sich unter diesen Umständen mit der Schwefelsäure und das entstandene schwefelsaure Salz, unlöslich im Aether, geht in das Wasser über, während die verunreinigenden Substanzen grösstentheils in dem Aether bleiben. Die wässerige saure Lösung lässt man, nachdem sich die ätherische Schichte gut abgetrennt hat, abfliessen, schüttelt sie noch ein- oder zweimal mit frischen Portionen von Aether aus, um möglichst alle Verunreinigungen zu entfernen und trennt sie schliesslich vom Aether, worauf man sie im Schüttelkölbchen mit Kalilauge oder Ammoniak alkalisch macht, um das Alkaloid in Freiheit zu setzen und mit Aether ausschüttelt. Dieser nimmt das gereinigte Alkaloid auf, und wenn man jetzt die ätherische Lösung, nachdem die wässerige Schichte davon getrennt ist, verdampft, so bleibt das Alkaloid meistens im genügend reinen Zustande zurück. In seltenen Fällen ist das Alkaloid noch so verunreinigt, dass die beschriebene Reinigungsmethode noch einmal wiederholt werden muss.

Die specielle Prüfung beginnt man damit, dass man ein kleines Partikelchen des möglichst reinen Alkaloides auf einem Uhrglase mit einem Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure betropft und längere Zeit beobachtet, ob keine sichtbaren Veränderungen eintreten. Aconitin wird gelb, dann roth und violett; Colchicin wird und bleibt längere Zeit intensiv gelb; Narkotin wird anfangs gelb, nach 1/4 Stunde röthlichgelb, nach einem Tage himbeerfarben, beim Erwärmen blauviolett und dann kirschroth (vgl. Seite 319), Physostigmin wird gelb; Veratrin wird gelb, bald darauf orangefarben, später roth. Im Gegensatze zu den genannten Alkaloiden werden Atropin, Brucin, Hyoscyamin und Strychnin bei gewöhnlicher Temperatur von concentrirter Schwefelsäure zu farblosen Flüssigkeiten gelöst[1]; diese farblose Lösung prüft man, indem man sie mit einer Capillare auf

---

[1]) Wenn die Schwefelsäure auch nur die minimalsten Spuren von Salpetersäure enthält, wie das bei den käuflichen Präparaten fast immer der Fall ist, so wird die Brucinlösung blassroth.

2 Uhrgläser vertheilt, mit Salpetersäure auf Brucin und mit chromsaurem Kalium auf Strychnin. [1])

Hat man durch diese Prüfung erfahren, welches Alkaloid vorliegt, so sind mit dem noch vorhandenen Reste desselben womöglich alle Reactionen, zum Mindesten aber alle wesentlichen Reactionen, sowie die wichtigen physiologischen Versuche am Thiere anzustellen: erst wenn alle Reactionen und die physiologischen Wirkungen zusammenstimmen, ist man berechtigt, die Anwesenheit des betreffenden Alkaloides in dem Untersuchungsobjecte als sicher erwiesen zu betrachten.

Wenn Morphin oder Apomorphin vorhanden sind, so befinden sich dieselben in der wässerigen alkalischen Flüssigkeit, welche mit ***D*** bezeichnet wurde, da diese beiden Alkaloide aus alkalischer Lösung nicht in den Aether übergehen, wenn die alkalische Reaction von einem ätzenden Alkali, also von Aetzkali oder Aetznatron, herrührt: Apomorphin geht aber aus einer freies Ammoniak enthaltenden Lösung in Aether über, daher säuert man die Flüssigkeit ***D*** mit Salzsäure an, macht sie dann mit Ammoniak alkalisch und schüttelt sie nun im Schüttelkölbchen mit Aether aus. Die so gewonnene ätherische Lösung, welche wir ***E*** nennen wollen, enthält das Apomorphin, sie wird zunächst von der wässerigen Flüssigkeit, welche mit ***F*** bezeichnet werden soll und die Morphin enthalten kann, getrennt. Die ätherische Lösung ***E*** wird bei gelinder Wärme verdunstet und der Abdampfrückstand auf Apomorphin geprüft [2]) (vgl. Seite 305). Die wässerige Lösung ***F*** wird, um aus derselben das Morphin zu gewinnen, mit Amylalkohol, in dem dieses Alkaloid besonders in der Wärme relativ leicht löslich ist, ausgeschüttelt: man verfährt dabei zweckmässig so, dass man diese Lösung ***F*** in ein Schüttelkölbchen bringt, in einem Kölbchen eine entsprechende Menge von reinem Amylalkohol auf 50° bis 60° C. erwärmt und mit diesem ausschüttelt. Der Amylalkohol wird nach vollständiger Absonderung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und diese noch ein- bis zweimale mit warmem Amylalkohol ausgeschüttelt. Die vereinigten Amylalkoholauszüge werden, wenn sie nicht vollkommen klar sind, durch ein trockenes Filter filtrirt, worauf man das klare Filtrat in einer flachen Schale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Ist der Abdampfrückstand

---

[1]) Wenn die Reactionen auf Brucin und Strychnin negativ ausfallen, so bereitet man sofort eine Lösung des Alkaloides mit Hilfe von Wasser, das nur mit einer Spur sehr verdünnter Schwefelsäure ganz schwach angesäuert ist und prüft die Wirkung dieser Lösung auf das Auge einer Katze. Atropin, sowie Hyoscyamin wirken pupillenerweiternd.

[2]) Wenn Apomorphin vorhanden ist, so wird man schon in den früher durch Ausschütteln mit Aether gewonnenen ätherischen Lösungen dessen Zersetzungsproducte bemerkt haben, welche den Aether roth bis violett färben.

stark gefärbt und nicht deutlich krystallinisch, so wird er gereinigt, u. zw. in ganz ähnlicher Weise, wie das früher für die durch Aether ausgeschüttelten Alkaloide angegeben worden ist (vgl. Seite 335). Man löst nämlich den Abdampfrückstand in Wasser, das man mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert hat, filtrirt die Lösung, da dieselbe in der Regel von unlöslicher harziger Substanz trübe ist, schüttelt sie mit Amylalkohol aus, in welchen nur fremde Stoffe, nicht aber die Morphiumsalze übergehen, wiederholt diese Operation mit neuen Portionen von Amylalkohol ein- bis zweimale, trennt hierauf die wässerige saure Lösung, bringt dieselbe in ein reines Schüttelkölbchen, wo man sie mit Ammoniak alkalisch macht und dann mit reinem, warmen Amylalkohol wiederholt ausschüttelt. Die jetzt gewonnenen Amylalkohol-Lösungen werden abermals in einer flachen Schale auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand wird zuerst mit den allgemeinen Alkaloidreagentien geprüft und wenn diese ein Alkaloid anzeigen, den Specialreactionen auf Morphin (vgl. S. 317) unterzogen.

Das soeben geschilderte Verfahren zur Abscheidung der Pflanzengifte, von Stas begründet, und von Otto vortheilhaft modificirt (daher Stas-Otto'sches Verfahren genannt), eignet sich insbesondere dann, wenn es sich um den Nachweis eines einzigen Pflanzengiftes handelt, vortreflich. In der Regel kommen dem Gerichtschemiker auch nur solche Fälle vor, während jene Fälle, in denen zwei oder mehrere Pflanzengifte in einem Untersuchungsobjecte sich vorfinden, zu den Seltenheiten gehören. Bei Opiumvergiftungen tritt allerdings der Fall ein, dass mehrere Alkaloide nebeneinander vorhanden sind.

Dragendorff, welcher sehr eingehende Untersuchungen über das Verhalten der Pflanzengifte und über die Abscheidung derselben aus verschiedenen Untersuchungsobjecten angestellt hat, construirte eine Methode, welche die Auffindung der Pflanzengifte in Leichentheilen und anderen Objecten ermöglicht und auch eine Trennung gestattet, wenn mehrere dieser Gifte gleichzeitig nebeneinander vorhanden sind.[1])

Die Methode von Dragendorff ist, da sie sich bewährt hat, allgemein in Gebrauch gekommen und soll daher auch hier abgehandelt werden. Man arbeitet nach derselben in folgender Weise: Die zu untersuchenden Objecte werden, wenn nöthig (wie z. B. bei Organen) zuerst sorgfältig verkleinert, dann mit Wasser angerührt, so dass eine dünne Masse entsteht, welcher man auf je 100 Gramm des Untersuchungsobjectes 5 bis 10 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (aus 1 Gewichtstheil concentrirter Schwefelsäure und 5 Gewichtstheilen Wasser bereitet) zusetzt. Die so zubereitete

---

[1]) Vergleiche die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc. von Dr. Georg Dragendorff. 2. Auflage. 1876. St. Petersburg. H. Schmitzdorff.

Substanz wird in einer Kochflasche oder in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade durch einige Stunden erwärmt, wobei die Temperatur nicht über 50° C. steigen darf, ja wenn Colchicin und Digitalin vermuthet werden, ist es zweckmässig, diese Extraction mit angesäuertem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen. Die Flüssigkeit, in welcher nun die etwa vorhandenen Pflanzengifte gelöst sind, wird von den festen unlöslichen Substanzen getrennt, indem man dieselbe durch ein Stück reiner, mit destillirtem Wasser gut gewaschener Leinwand durchseihet (colirt), worauf man die Extraction des Ungelösten mit dem angesäuerten Wasser in derselben Weise noch zweimal vornimmt. Die sämmtlichen durch Coliren erhaltenen Flüssigkeiten werden vereinigt und durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt. Soll der Destillationsrückstand von der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure zur Auffindung von Pflanzengiften nach Dragendorff's Methode verwendet werden, so colirt man durch Leinen, wäscht das Unlösliche mit angesäuertem Wasser gut aus und filtrirt die vereinigten sauren Flüssigkeiten. Das saure Filtrat wird vor Allem, um einen grossen Ueberschuss von Säure zu beseitigen, mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt und hierauf durch Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure deutlich sauer gemacht, worauf man die ganze Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups verdampft. Dieser Syrup wird nun unter fortwährendem Umrühren mit starkem, 95% Weingeist versetzt; anfangs gibt man den Weingeist tropfenweise zu, später grössere Mengen, im Ganzen wendet man das vierfache Volumen der syrupdicken Flüssigkeit an. Würde man sofort die ganze Menge des Alkohols zu dem Syrup giessen, so würden sich die unlöslichen Stoffe als ein dichter Klumpen abscheiden, der auch die löslichen Stoffe einschliesst und für den Alkohol unzugänglich macht. Die mit Alkohol versetzte Flüssigkeit lässt man in einem verstopften Kolben 24 Stunden lang an einem 30° C. warmen Orte stehen, dann lässt man abkühlen und filtrirt von dem Ungelösten ab. Das klare Filtrat wird durch Destillation auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, der Rest des Alkohols wird durch Verdampfen in einer Schale bei gelinder Wärme vollständig entfernt, die rückständige Flüssigkeit mit Wasser so weit verdünnt, dass sie ganz dünnflüssig wird, abgekühlt, dann, wenn sie trübe ist, filtrirt und hierauf im Schüttelkölbchen I. mit Petroleumäther ausgeschüttelt. [1]) Der Petroleumäther nimmt aus der Flüssigkeit vorwiegend fettige und harzige Stoffe, sowie färbende Substanzen und andere verunreinigende Körper auf, während von den hier in's Auge gefassten Pflanzengiften keines in Lösung geht. Da die Reinigung der wässerigen Flüssigkeit durch den Petroleumäther für die nachfolgende

---

[1]) Die auszuschüttelnde Flüssigkeit muss unbedingt sauer sein, weshalb man ihre Reaction prüft, bevor man das Ausschütteln beginnt.

Untersuchung von Vortheil ist, so soll man das Ausschütteln mit neuen Portionen Petroleumäther noch 1—2mal wiederholen.

II. Die wässerige saure Flüssigkeit wird, wenn sie vom Petroleumäther getrennt ist, im Schüttelkölbchen mit Benzol ausgeschüttelt, das Benzol nach dem Absetzen von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, welche noch 1—2mal mit Benzol ausgeschüttelt wird. Die vereinigten Benzolauszüge sind, wenn sie nicht ganz klar sein sollten, durch ein trockenes Filter zu filtriren und dann, auf einige grosse Uhrgläser vertheilt, bei gewöhnlicher Temperatur zu verdampfen. Der Abdampfrückstand kann enthalten: Colchicin, Digitalin, ferner Spuren von Veratrin und Physostigmin. Mit einer Probe dieses Rückstandes nimmt man, nachdem dieselbe in angesäuertem Wasser gelöst ist, in der schon wiederholt angeführten Weise die allgemeinen Alkaloidreactionen vor, um dadurch eine Orientirung zu gewinnen. Colchicin, sowie die etwa anwesenden Spuren von Veratrin oder Physostigmin geben die Alkaloidreactionen, während Digitalin, mit Ausnahme der Gerbsäure, durch die allgemeinen Reagentien nicht gefällt wird. Das Digitalin wird meistens als farbloser, undeutlich krystallinischer Rückstand erhalten, während das Colchicin amorph und gelb gefärbt ist. Man prüft den Rückstand dann mit concentrirter Schwefelsäure, welche Digitalin zu einer braunen, Colchicin zu einer gelben Flüssigkeit löst. Durch die Specialreactionen auf diese beiden Gifte (vergl. Seite 311 und 312) ist dann die Identität festzustellen.

III. Nach der Behandlung mit Benzol wird die wässerige, saure Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, das letztere, nachdem Absonderung eingetreten, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, wenn nöthig, durch ein trockenes Filter filtrirt und bei gewöhnlicher Temperatur in flachen Schalen oder Uhrgläsern verdampft. In das Chloroform gehen aus der sauren Lösung über: Pikrotoxin und Digitaleïn, ferner Spuren von Brucin, Narkotin, Physostigmin und Veratrin.

Das Pikrotoxin bleibt krystallinisch, das Digitaleïn amorph zurück; durch concentrirte Schwefelsäure wird das erstere zu einer gelben, das letztere zu einer rothbraunen Flüssigkeit gelöst. Die weiteren Specialreactionen (siehe Seite 312 und 322) lassen die beiden Körper leicht von einander unterscheiden.

IV. Die saure, wässerige Flüssigkeit wird, um darin vorhandene Spuren von Chloroform zu entfernen, mit Petroleumäther ausgeschüttelt; man entfernt nach dem Absetzen die Petroleumäther-Schichte, macht die saure, wässerige Flüssigkeit durch einen Ueberschuss von Ammoniak alkalisch und schüttelt jetzt mit frischem Petroleumäther aus. Nach dem Absetzen trennt man beide Flüssigkeiten von einander und verdampft auf flachen Schälchen oder Uhrgläsern bei gewöhnlicher Temperatur den Petroleumäther. In dieses Lösungsmittel gehen aus der ammonikalischen Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur über: die flüchtigen

Alkaloide Coniin und Nicotin und ausserdem geringe Mengen von Brucin, Strychnin und Veratrin. Coniin und Nicotin bleiben als ölige, heftig riechende Flüssigkeiten, die anderen Alkaloide als feste, theils krystallinische, theils amorphe Körper zurück. Wie man Coniin und Nicotin von einander unterscheidet, ist unter den Specialreactionen dieser Alkaloide angegeben worden (S. 299 und 302).

Von den drei festen Alkaloiden, welche in den Petroleumäther übergehen, bleibt nach dem Verdampfen dieses Lösungsmittels das Strychnin krystallisirt, Brucin, sowie Veratrin dagegen amorph zurück. Man prüft zunächst mit concentrirter Schwefelsäure, welche Veratrin sofort gelb färbt, Strychnin, sowie Brucin aber ohne Färbung löst; wird diese farblose Lösung auf Zusatz einer Spur von Salpetersäure roth, so ist Brucin vorhanden, wird die schwefelsaure Lösung durch ein Stäubchen chromsaures Kali blau, so deutet dies auf Strychnin. Nach diesen Reactionen, welche schon mit ziemlicher Sicherheit das vorhandene Alkaloid erkennen lassen, werden zur Bestätigung noch die anderen wichtigen Special-Reactionen angestellt (siehe Seite 309 für Brucin, Seite 324 für Strychnin, Seite 326 für Veratrin).

V. Nach der Behandlung mit Petroleumäther wird die ammoniakalische, wässerige Lösung mit Benzol ausgeschüttelt. Dabei ereignet es sich häufig, dass eine vollständige Sonderung der beiden Flüssigkeitsschichten nicht erfolgt, es scheidet sich unten ein Theil der wässerigen Flüssigkeit ab, über derselben befindet sich aber eine gallertartige Emulsion aus der wässerigen Flüssigkeit und dem Benzol. Um in solchem Falle eine Trennung herbeizuführen, lässt man die abgesonderte wässerige Flüssigkeit zunächst durch den Hahn des Schüttelkölbchens abfliessen und setzt der zurückbleibenden Emulsion einige Tropfen von absolutem Alkohol zu, worauf man gelinde umschwenkt (ohne heftig zu schütteln). Sehr häufig trennen sich nach dem Alkoholzusatze alsbald die beiden Flüssigkeitsschichten von einander; wenn das nicht der Fall ist, so bringt man die Emulsion auf ein Filter, zuerst geht dann die wässerige Flüssigkeit und später die klare Benzollösung durch, welche man jetzt im Schüttelkölbchen mittelst des Hahnes leicht trennen kann. Das Ausschütteln mit Benzol ist natürlich so oft zu wiederholen, bis eine Probe beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt, bis also alles im Benzol Lösliche ausgezogen ist. Die vereinigten, vollkommen klaren Benzolauszüge werden bei gewöhnlicher Temperatur auf flachen Schalen oder Uhrgläsern verdampft. In das Benzol gehen aus der ammoniakalischen Lösung über: Aconitin, Atropin, Brucin, Hyoscyamin, Narkotin, Physostigmin, Strychnin, Veratrin. Von diesen Alkaloiden bleiben nach dem Verdampfen des Benzols krystallinisch zurück: Atropin, Hyoscyamin, Narkotin und Strychnin, amorph dagegen: Aconitin, Brucin, Physostigmin und Veratrin. Einen Theil des Rückstandes löst man in 2—3 Tropfen

Wasser unter Zuhilfenahme einer Spur von verdünnter Schwefelsäure und tropft die Lösung in das Auge einer Katze.[1]) Atropin und Hyoscyamin wirken pupillenerweiternd, Physostigmin wirkt pupillenverengernd. Tritt eine Wirkung auf die Pupille nicht ein, so löst man eine neue Probe in concentrirter Schwefelsäure; Aconitin und Veratrin werden anfangs gelb, ersteres später schön roth, letzteres rothbraun; Brucin und Strychnin lösen sich ohne Färbung auf (nur wenn die Schwefelsäure Spuren von Salpetersäure enthält, löst sie das Brucin mit blassrother Farbe auf) und die Lösung bleibt länger ungefärbt; chromsaures Kali färbt bei Anwesenheit von Strychnin blauviolett, Salpetersäure färbt bei Anwesenheit von Brucin roth. Narkotin löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche aber beim Stehen allmälig rosa und violett wird. Nachdem durch diese Vorversuche die Natur des vorhandenen Alkaloides ermittelt worden, sind selbstverständlich zur vollkommenen Sicherstellung alle wichtigen Special-Reactionen auf das betreffende Alkaloid auszuführen.

VI. Der Behandlung mit Petroleumäther folgt das Ausschütteln mit Chloroform, welches auch so oft wiederholt wird, als dieses Lösungsmittel noch etwas aufnimmt, d. h. beim Verdampfen einen Rückstand hinterlässt. Bezüglich der Abscheidung des Chloroforms von der ammoniakalischen wässerigen Flüssigkeit gilt das unter V. für das Benzol Gesagte, auch das Chloroform trennt sich nämlich meist unvollkommen von der ammoniakalischen Flüssigkeit und die gallertartige Masse kann dann nur durch Zusatz von etwas Alkohol und Filtration, wie das in V. angegeben wurde, für die weitere Verarbeitung tauglich gemacht werden.

Die vollkommen klaren Chloroformauszüge werden vereinigt und bei gewöhnlicher Temperatur verdampft. Von den hier zu besprechenden Alkaloiden nimmt das Cloroform nur Morphin, u. zw. in geringer Menge auf, auch ein anderer Bestandtheil des Opiums, nämlich das Narcein, geht in das Chloroform über. Der Abdampfrückstand, wenn ein solcher bleibt, wäre demnach auf Morphin zu prüfen. Die Hauptmenge des Morphins geht übrigens in das noch weiter anzuwendende Lösungsmittel, nämlich in den Amylalkohol über und man könnte demnach, wenn nur die von uns aufgenommenen Alkaloide in Betracht kommen, die Ausschüttlung mit Chloroform weglassen und nach dem Benzol direct zur Anwendung des Amylalkohols übergehen.

VII. Zuletzt wird also die ammoniakalische Lösung mit Amylalkohol ausgeschüttelt, den man erwärmt anwendet, weil dann das Morphin wesentlich leichter darin löslich ist. Die Amylalkohol-Schichte ist selbst nach guter Abscheidung von der wässerigen Flüssigkeit meist etwas trübe und muss daher durch

---

[1]) Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure soll auf ein Minimum beschränkt werden, weil freie Schwefelsäure das Auge stark reizt und das Thier beim Eintropfen sehr ungeberdig macht.

ein trockenes Filter filtrirt werden. Das Ausschütteln mit Amylalkohol wird selbstverständlich bis zur Erschöpfung wiederholt, bis also beim Verdampfen kein nennenswerther Rückstand mehr erhalten wird. Das Verdampfen des Amylalkohols geschieht in flachen Glasschalen auf einem gut geheizten Wasserbade; da die Dämpfe des Amylalkohols sehr lästig sind, namentlich sehr zum Husten reizen, so muss das Abdampfen in einem mit gutem Abzug versehenen Raume geschehen. Der Abdampfrückstand ist meist nicht rein genug für die Anstellung der Specialreactionen, man muss denselben vielmehr in der Regel reinigen und das geschieht durch Auflösen in angesäuertem Wasser, Filtriren der Lösung und Ausschütteln der vorher mit Ammoniak alkalisch gemachten Flüssigkeit mit einer entsprechenden Menge von reinem Amylalkohol, wie das schon früher Seite 337 angegeben wurde. Mit der gereinigten Substanz hat man dann die Reactionen auf Morphin anzustellen.

Was das Apomorphin anbelangt, so geht dasselbe, wenn man das Verfahren von Dragendorff anwendet, aus der ammoniakalischen wässerigen Lösung beim Ausschütteln in den Petroleumäther nicht über, dagegen nimmt aus der ammoniakalischen Lösung das Benzol geringe Mengen des Alkaloides auf, die Hauptmenge desselben geht aber erst in das Chloroform über und bleibt beim Verdampfen desselben als eine grüne, bisweilen harzartige Masse zurück. Wenn die saure Apomorphinlösung mit Ammoniak übersättigt wird, so nimmt sie eine violette Färbung an und beim Ausschütteln mit den verschiedenen Lösungsmitteln färbt sich der Petroleumäther nur sehr wenig, dagegen das Benzol und Chloroform intensiv roth von den aufgelösten Zersetzungsproducten des Apomorphins; diese Färbungen machen daher schon auf das Alkaloid aufmerksam.

Wenn die Untersuchung in der Absicht eingeleitet wird, ein einziges bestimmtes Alkaloid aufzusuchen, so kann man selbstverständlich die beim Verdampfen der Lösungsmittel Aether, Petroleumäther, Benzol u. s. w. bleibenden Rückstände direct mit den geeigneten Specialreactionen prüfen. Wäre z. B. auf Atropin zu untersuchen, so hätte man die durch Ausschütteln der ammoniakalischen wässerigen Flüssigkeit mit Aether oder Benzol erhaltene Lösung zu verdampfen und mit dem Abdampfrückstand in entsprechender Weise die Wirkung auf die Pupille zu untersuchen und die für Atropin charakteristischen Reactionen anzustellen, ohne sich um die übrigen unter denselben Umständen in Aether oder Benzol übergehenden Alkaloide zu kümmern. In den Fällen, wo dem Chemiker präcis der Nachweis eines bestimmten Alkaloides aufgetragen wird, ist die Arbeit wesentlich vereinfacht und abgekürzt, und im Allgemeinen das Resultat leichter und sicherer zu erlangen.

Man kann, wie leicht einzusehen ist, das Verfahren von Dragendorff in der Weise abändern, dass man die Extraction

des Untersuchungsobjectes mit Weingeist und Weinsäure vornimmt, wie dies bei dem Stas-Otto'schen Verfahren geschieht, und dass man die ganze weitere Behandlung des alkoholischen Auszuges nach diesem letzteren Verfahren so weit fortsetzt, bis man zu dem Ausschütteln mit den verschiedenen Lösungsmitteln gelangt, wo man dann Petroleumäther, Benzol u. s. w. statt des Aethers anwendet. Diese Abänderung ist bei der Untersuchung von Leichentheilen deshalb sehr zu empfehlen, weil nach den Untersuchungen von Guareschi und Mosso[1]) durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Gehirn und Muskelsubstanz Zersetzungsproducte entstehen, welche die Reactionen der Alkaloide zeigen, sich den sogenannten Fäulnissalkaloiden analog verhalten und im Laufe der Untersuchung nicht unwesentlich stören.

Es wurde schon früher (Seite 295) angedeutet, dass bei der Fäulniss von Leichentheilen (und dasselbe gilt von pflanzlichen eiweisshaltigen Producten, also z. B. von Speisen, die aus Pflanzentheilen bereitet sind) stickstoffhaltige, basische Verbindungen entstehen, welche dadurch besonders bemerkenswerth sind, dass sie in ihren physikalischen Eigenschaften, sowie in den allgemeinen und in einzelnen Specialreactionen, ja in ihren physiologischen Wirkungen mit den Pflanzenalkaloiden grosse Aehnlichkeit zeigen. Man hat diese Verbindungen, welche offenbar als Zersetzungsproducte der Eiweisskörper und der eiweissähnlichen Verbindungen aufzufassen sind, mit den Namen *Leichenalkaloide*, *Cadaveralkaloide, Ptomaine, Fäulnissalkaloide* bezeichnet. Es ist klar, dass der Gerichtschemiker über diese Substanzen möglichst gut unterrichtet sein soll, damit er nicht eine derselben mit einem giftigen Pflanzenalkaloide verwechsle; leider sind unsere Kenntnisse von den Ptomainen noch sehr lückenhafte, ja von den vielen Gliedern dieser Körpergruppe sind bis jetzt nur sehr wenige im chemisch reinen Zustande dargestellt und untersucht worden, so dass wir auch nur von diesen wenigen die chemische Zusammensetzung kennen, während uns dieselbe für die überwiegende Mehrzahl der Ptomaine unbekannt ist. Diese noch unvollständige Kenntniss wird erklärlich, wenn man überlegt, dass die Ptomaine bei der Fäulniss nur in geringen Mengen entstehen, dass sich neben ihnen noch in grosser Zahl andere Fäulnissproducte bilden, welche die Reindarstellung und somit die Beschaffung so grosser Mengen, wie sie für eingehende Untersuchungen nöthig sind, ausserordentlich erschweren, endlich, dass das Auftreten dieser interessanten Körper erst vor kaum 2 Decennien zum ersten Male beobachtet wurde. In der That sind zuerst in den Sechziger-Jahren vereinzelte Beobachtungen über das Vorkommen alkaloidartiger Substanzen in Leichentheilen veröffentlicht worden, die alsbald von verschiedenen

---

[1]) Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe und E. von Meyer, Neue Folge, Bd. 27, Seite 425 und Bd. 28, Seite 504.

Seiten bestätigt wurden und zu weiteren systematischen Untersuchungen anregten, indem man ausser dem allgemeinen wissenschaftlichen Interesse, das diese Substanzen beanspruchen, ganz besonders ihre Wichtigkeit für die gerichtliche Chemie in's Auge fasste. Am eingehendsten hat sich der bereits verstorbene italienische Chemiker Selmi mit dem Studium der Leichenalkaloide beschäftigt, ausser ihm verdanken wir wichtige Mittheilungen über diese Verbindungen insbesondere: Schwanert, Gautier, Rörsch, Fassbender, Nencki, Sonnenschein, Zuelzer, Leo Liebermann, Brouardel, Boutmy, den Gebrüdern Salkowski, Brieger u. mehreren Anderen. Th. Husemann hat den Stand unserer Kenntnisse von den Ptomainen, sowie deren Bedeutung für die gerichtliche Chemie in einer Anzahl von instructiven Aufsätzen zusammengefasst, welche in den Bänden 16, 17, 19, 20 und 21 des Archivs für Pharmacie enthalten sind. Da eine Reihe ausgezeichneter Forscher sich dieses Arbeitsgebietes bemächtigt hat und es namentlich Brieger in der letzten Zeit gelungen ist, eines der Fäulnissalkaloide rein darzustellen, so ist zu erwarten, dass in nicht zu ferner Zeit die Ptomaine genau erkannt sein und in Folge dessen Verwechslungen mit Pflanzenalkaloiden nicht mehr möglich sein werden.

Was die Bedingungen betrifft, unter denen sich die einzelnen Ptomaine bilden, so haben wir dieselben nur für wenige in der Hand und es wird gerade für diejenigen, welche aus Leichentheilen erhalten werden, noch festzustellen sein, aus welchen chemischen Verbindungen des complicirten Gemenges und in welchen Stadien der Fäulniss dieselben entstehen, von einzelnen weiss man wohl, aus welcher Eiweisssubstanz man sie bei der Fäulniss immer erhält, so z. B. aus Fibrin, Leim.

Die Eigenschaften der von verschiedenen Forschern in verschiedenen Objecten beobachteten Ptomaine zeigen nur in einzelnen Eigenschaften Uebereinstimmung, weichen aber sonst von einander ab. Gegen die früher angeführten allgemeinen Alkaloidreagentien verhalten sich die meisten derselben so, wie die Pflanzenalkaloide, d. h. sie werden mindestens durch einige derselben gefällt. Manche von ihnen sind flüssig und flüchtig, wie Coniin und Nicotin, andere sind fest und krystallinisch, der Geruch der flüchtigen ist dem des Coniins und Nicotins bisweilen zum Verwechseln ähnlich. Der Geschmack der meisten Ptomaine ist scharf, nur wenige schmecken bitter und wohl keines von den bis jetzt bekannten so intensiv bitter, wie etwa Atropin und Strychnin. Ueber die Löslichkeit ist Folgendes bekannt: Aus der wässerigen sauren Lösung wurde bisher durch Ausschütteln mit Petroleumäther und Benzol kein Ptomain erhalten, wohl aber durch Ausschütteln mit Aether; aus alkalischen, wässerigen Lösungen dagegen hat man sowohl mit Aether, als mit Chloroform und Amylalkohol Ptomaine ausgeschüttelt, manche jedoch gehen selbst aus alkalischer Flüssigkeit nicht in diese Lösungsmittel über und verhalten sich demnach analog dem Curarin.

Was die Specialreactionen betrifft, so stimmen manche Ptomaine in einer oder der anderen dieser Reactionen mit einem giftigen Pflanzenalkaloide überein; so wurde ein Ptomain beobachtet, welches sich gegen Schwefelsäure und chromsaures Kalium so verhielt, wie das Strychnin, ein anderes Fäulnissalkaloid zeigte beim Auflösen in Schwefelsäure Färbungen, wie das Veratrin und wurde beim Erwärmen mit Salzsäure, wie dieses, roth; Ptomaine. welche sich dem Digitalin ähnlich verhalten, wurden wiederholt aus Leichentheilen extrahirt, ebenso hat man schon öfter aus der ammoniakalischen wässerigen Lösung, die bei der Verarbeitung von Leichentheilen gewonnen war, mit Amylalkohol ein Ptomain ausgeschüttelt, welches Aehnlichkeit mit dem Morphin zeigte, insbesondere aus Jodsäure freies Jod abschied.

Die meisten Ptomaine zeichnen sich durch energisches Reductionsvermögen aus, sie sind im Stande, momentan rothes Blutlaugensalz in gelbes Blutlaugensalz zu verwandeln und erzeugen daher in der braunen Mischung der Lösungen von rothem Blutlaugensalz und Eisenchlorid einen blauen Niederschlag von Berlinerblau. Es wurde von Brouardel und Boutmy dieses Verhalten zur Unterscheidung der Ptomaine von den Pflanzenalkaloiden im Allgemeinen vorgeschlagen, allein dieser Vorschlag konnte nicht acceptirt werden, da eine beträchtliche Anzahl von giftigen Pflanzenalkaloiden. darunter Atropin, Apomorphin, Morphin, Strychnin, Veratrin und andere, dieselbe Reaction hervorbringen.

Sehr bemerkenswerth sind die physiologischen Wirkungen der Ptomaine; manche von ihnen sind giftig, andere wieder unschädlich, von den ersteren verhalten sich einige in ihren Wirkungen auf den Organismus genau so, wie manche Pflanzenalkaloide. so z. B. hat man Ptomaine gefunden, welche die Pupille dauernd erweitern, während ein in letzterer Zeit von Brieger dargestelltes Ptomain die Pupille verengert.

Nach dem, was hier kurz über die Leichenalkaloide vorgebracht wurde, führen die Ptomaine in die Untersuchungen von Leichentheilen, Speiseresten und ähnlichen Objecten, entschieden grosse Schwierigkeiten ein und es ist wohl leicht möglich, dass Verwechslungen zu Stande kommen, wenn der Chemiker einigermassen sorglos arbeitet und nicht die nöthige Erfahrung besitzt. Dagegen muss doch hervorgehoben werden, dass bis jetzt aus Leichentheilen und Speiseresten noch kein Ptomain abgeschieden wurde, welches mit irgend einem der bekannten giftigen Pflanzenalkaloide vollkommen übereinstimmt. Man wird daher bei sorgfältiger Arbeit mit sachkundiger Hand, wenn anders das Materiale in ausreichender Menge vorhanden ist, wohl immer im Stande sein, die giftigen Pflanzenalkaloide von den Ptomainen auseinander zu halten. Um dies aber thun zu können, wird man mit dem aus dem Untersuchungsobjecte abgeschiedenen und möglichst gereinigten Präparate alle Reactionen vornehmen, welche das betreffende

Pflanzengift charakterisiren; man wird ferner, wenn die physiologischen Wirkungen besonders auffallend und charakteristisch sind, auch diese beobachten und, wie schon früher hervorgehoben wurde, erst, wenn eine vollständige Uebereinstimmung der Reactionen, sowie der physiologischen Wirkungen sich ergeben hat, wird man den Nachweis des Pflanzengiftes als sicher erbracht ansehen dürfen.

Zu den oben angeführten Beispielen einiger Ptomaine, welche in einzelnen Reactionen und Wirkungen Aehnlichkeit mit giftigen Pflanzenalkaloiden zeigen, soll hier noch das Wesentliche an Abweichungen zugefügt werden, um zu zeigen, wie sich doch beim Vergleiche vieler Reactionen leicht Unterschiede finden lassen.

Das dem Strychnin ähnliche Ptomain war nicht krystallinisch, sondern amorph und schmeckte kaum bitter, während doch selbst sehr verdünnte Strychninlösungen intensiv und haftend bitter schmecken. Das dem Veratrin ähnliche Fäulnissalkaloid unterschied sich insbesondere durch seine physiologischen Wirkungen, die dem Digitalin ähnlichen Substanzen zeigen nicht die charakteristische Reaction mit Schwefelsäure und Brom, das dem Morphin ähnliche, durch Amylalkohol ausgeschüttelte Alkaloid zeigte nicht die Blaufärbung mit Eisenchlorid und die pupillenerweiternden Ptomaine unterscheiden sich vom Atropin dadurch, dass sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure nicht jenen charakteristischen Geruch verbreiten, der dem Atropin zukommt.

Die gerichtlich-chemischen Untersuchungen auf Alkaloide bieten, wenn man Alles berücksichtigt, in der Mehrzahl der Fälle weitaus grössere Schwierigkeiten, als die Untersuchungen auf die anderen giftigen Substanzen und es mag hier nochmals daran erinnert werden, dass sich an solche Untersuchungen nur ein Chemiker heranwagen darf, dem auf diesem Arbeitsgebiete eine reiche Erfahrung zu Gebote steht und der über genügendes experimentelles Geschick verfügt, namentlich auch im Stande ist, mit winzigen Mengen von Material sicher zu arbeiten.

Anhang.

Untersuchung von Blutflecken.

Die Aufgabe, zu entscheiden, ob verdächtige Flecken auf Wäsche, Kleidern, Geräthen, Waffen, Fussböden, Wänden u. s. w. von Blut herrühren, wird von Seite der Gerichtsbehörden den Sachverständigen oft gestellt und es werden zur Lösung dieser Aufgabe in der Regel ein Gerichtsanatom und ein Gerichts-Chemiker beigezogen, in welchem Falle dann naturgemäss dem ersteren die mikroskopische, dem letzteren die chemische Untersuchung zufällt. Die Fragen, welche bei Untersuchungen von Blutflecken gestellt werden, lauten zumeist folgendermassen: 1. Rühren die

Flecken von Blut her? und 2. Ist das Blut Menschen- oder Thierblut? Nur zur Beantwortung der ersten Frage kann die Chemie beitragen, während die Beantwortung der zweiten Frage, wenn überhaupt möglich, nur auf Grund der mikroskopischen Untersuchung geschehen kann.

Das Blut enthält, wie ja allgemein bekannt, charakteristische Formelemente, nämlich die rothen Blutkörperchen, welche nach Form und Grösse bei verschiedenen Thierclassen von einander abweichen. In diesen Blutkörperchen finden sich nun die für das Blut charakteristischen Farbstoffe Hämoglobin und Oxyhämoglobin.

Die Methoden, welche man zur Untersuchung der Blutflecken anwendet, bezwecken demnach, einerseits die charakteristischen Blutkörperchen, andererseits den Blutfarbstoff oder dessen charakteristische Zersetzungsproducte nachzuweisen. Das erstere geschieht durch Anwendung des Mikroskopes; werden Blutkörperchen mit demselben aufgefunden, so ist damit die Anwesenheit von Blut sicher erwiesen und die Form und Grösse der Blutkörperchen, welche letztere durch Messung ermittelt werden kann, gibt in manchen Fällen auch Anhaltspunkte für die Provenienz dieses Blutes. Da die mikroskopischen Untersuchungsmethoden nicht in den Rahmen dieses Buches gehören, so soll auch nicht weiter erörtert werden, wie verdächtige Flecken für diese Art der Untersuchung zu präpariren sind und wie man die erhaltenen Untersuchungsresultate zu deuten hat, es soll vielmehr nur von dem Nachweise des Blutfarbstoffes die Rede sein. Hat man Blutkörperchen gefunden, so wird der Nachweis des Blutfarbstoffes immer auch noch vorgenommen, er dient dann zur Bestätigung; im entgegengesetzten Falle, wenn nämlich die Blutkörperchen schon zerstört, also nicht mehr aufzufinden waren, dann gilt die Anwesenheit des Blutfarbstoffes oder eines seiner charakteristischen Zersetzungsproducte als einziger, aber auch genügender Beweis. Da sich der Blutfarbstoff lange Zeit erhält, wenn Blutflecken nicht direct dem Lichte ausgesetzt sind, und bei den spontan erfolgenden Zersetzungen wohl charakterisirte und gut erkennbare Producte liefert, so ist es selbst für solche Blutflecke, die Jahre alt sind, möglich, den Beweis zu liefern, dass sie von Blut herrühren. Zum Nachweis des Blutfarbstoffes auf optischem und chemischem Wege benützt man folgende Eigenschaften desselben.

Das Oxyhämoglobin, der rothe Farbstoff des arteriellen Blutes, ist im Wasser löslich; die Lösung ist roth gefärbt und zeigt, wie uns Hoppe-Seyler zuerst gelehrt hat, ein sehr bemerkenswerthes und wichtiges Verhalten gegen das Licht. Beobachtet man nämlich in der auf Seite 104 beschriebenen Weise eine concentrirte Lösung von Oxyhämoglobin mit dem Spectralapparate, so erscheint, wie schon auf Seite 102 angegeben wurde, der rothe Theil des Spectrums von der Fraunhofer'schen Linie *A* bis zum letzten Viertel des Raumes zwischen den Linien *C* und *D* wenig oder gar nicht durch Absorption geschwächt, von

da ab ist jedoch Alles dunkel. Verdünnt man nun die concentrirte Lösung allmälig mit Wasser und beobachtet man dabei ununterbrochen weiter, so sieht man, dass sich zunächst das letzte Viertel zwischen *C* und *D* aufhellt; bei weiterer Verdünnung erscheint dann Grün zwischen den Linien *E* und *b*, bei noch grösserer Verdünnung erscheint auch der gelbgrüne Theil des Spectrums und endlich bleiben nur zwei ziemlich scharf begrenzte Absorptionsstreifen bestehen, welche beide zwischen den Linien *D* und *E* liegen. Der eine dieser Streifen ist schmaler und dunkler und liegt nahe an *D*, der andere ist breiter, weniger scharf begrenzt und liegt nahe vor *E*. Diese beiden für das Oxyhämoglobin sehr charakteristischen Absorptionsstreifen sind noch bei sehr grosser Verdünnung zu erkennen, man sieht sie noch deutlich, wenn eine Lösung verwendet wird, welche 1 Gramm Oxyhämoglobin in 10 Liter Wasser enthält und wenn die Dicke der beobachteten Flüssigkeitsschichte 1 Centimeter beträgt. Wenn man die Verdünnung sehr weit treibt, so verschwindet schliesslich zuerst der nahe an *E* liegende breitere Absorptionsstreifen und bei noch grösserer Verdünnung auch der zweite Streifen bei *D*.

Wenn man eine Oxyhämoglobinlösung oder eine Blutlösung, welche deutlich die beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins zeigen, einige Zeit in einem gut verstopften Gefässe (welches damit möglichst angefüllt ist, so dass sich wenig Luft darin befindet) längere Zeit stehen lässt, oder wenn man diesen Lösungen eine reducirende Substanz, als: Schwefelammonium oder eine ammoniakalische Lösung von weinsaurem Zinnoxydul oder weinsaurem Eisenoxydul zusetzt, so beobachtet man, dass die Färbung der Blutlösung sich ändert, und wenn man nun mit dem Spectralapparat beobachtet, so sieht man nicht mehr zwei Streifen, sondern ungefähr an der Stelle, welche zwischen den beiden Oxyhämoglobinstreifen liegt, einen einzigen breiten, nicht scharf begrenzten Absorptionsstreifen, welcher dem nunmehr entstandenen Hämoglobin zukommt. Das Oxyhämoglobin geht nämlich, wenn seine Lösung vor Luftzutritt geschützt oder mit reducirenden Substanzen versetzt wird, in Hämoglobin über, indem der Sauerstoff verbraucht wird. Schüttelt man die Hämoglobinlösung mit Luft, so wird wieder Sauerstoff aufgenommen und man sieht dann bei der Beobachtung mit dem Spectralapparate wieder die beiden Streifen des Oxyhämoglobins. Die Absorptionsspectra des Oxyhämoglobins und Hämoglobins sind auf der Spectraltafel (Spectrum 6 und 7) abgebildet.

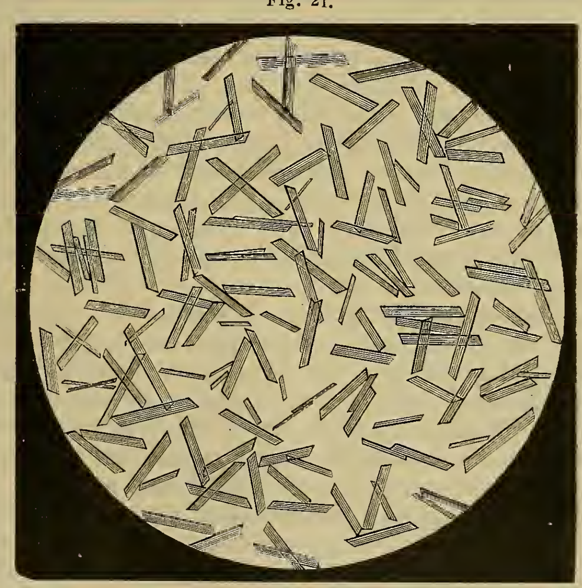
Unter gewissen Verhältnissen, namentlich unter dem Einflusse oxydirender Substanzen, auch bei der Fäulniss, erleidet das Oxyhämoglobin eine eigenthümliche Veränderung, bei welcher das sogenannte Methämoglobin entsteht. Dieses ist dadurch ausgezeichnet, dass seine Lösungen einen Absorptionsstreifen im Roth des Spectrums zwischen den Linien *C* und *D*, und zwar etwas näher an *C*, zeigen. Dieser Streifen verschwindet bei starker Verdünnung der Lösung, ebenso auch bei Zusatz von ätzenden

Alkalien; bei der Verdünnung zeigen sich auch noch zwei verwaschene Streifen zwischen den Linien *D* und *F*.

Das Methämoglobin geht auf Zusatz von Schwefelammonium in Hämoglobin und dieses beim Schütteln mit Luft in Oxyhämoglobin über. Auch bei der Fäulniss einer Methämoglobinlösung entsteht Hämoglobin; man kann daher das Methämoglobin leicht in Oxyhämoglobin überführen.

Durch Einwirkung von Säuren, sowie von Alkalien wird das Oxyhämoglobin gespalten in einen Eiweisskörper und Hämatin. Wenn das Oxyhämoglobin unter Zusatz einer sehr geringen Menge von Kochsalz mit Eisessig zum Kochen erhitzt wird, so geht diese Spaltung rasch vor sich und man erhält in diesem Falle neben dem Eiweisskörper die salzsaure Verbindung des Hämatins, welche Hämin genannt wurde. Teichmann hat dieses Hämin zuerst dargestellt und gezeigt, dass dasselbe in charakteristischen braunen Krystallen auftritt, weshalb man dieselben Teichmann'sche Blutkrystalle nennt. Das Auftreten dieser Krystalle ist für den Blutnachweis sehr wichtig geworden. Fig. 21 stellt

Fig. 21.



diese Teichmann'schen oder Häminkrystalle dar, wie sie aus reinem Oxyhämoglobin durch Kochen mit Eisessig unter Zusatz von Kochsalz erhalten werden.

Sehr interessant ist noch das folgende Verhalten, welches sowohl das Hämatin als auch das Oxyhämoglobin zeigen und welches zum Nachweis von Blutflecken sehr gut verwendet werden kann, wie zuerst Professor E. Hofmann gezeigt hat. Wenn man

Hämatin in einer Lösung von Cyankalium löst oder wenn man Oxyhämoglobin mit der Cyankaliumlösung etwa 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so nimmt die Flüssigkeit einen eigenthümlichen rothbraunen Farbenton an und zeigt dann, mit dem Spectralapparat beobachtet, einen verwaschenen Absorptionsstreifen ungefähr an der Stelle, an welcher der Streifen des Hämoglobins auftritt. Wenn man dieser Flüssigkeit nunmehr einige Tropfen Schwefelammonium zusetzt, so verschwindet dieser eine Streifen und es erscheinen zwei neue, besser begrenzte, welche eine ähnliche Lage, wie die beiden Streifen des Oxyhämoglobins besitzen, jedoch mit denselben nicht zusammenfallen. Diese Spectralerscheinung kann man noch an Lösungen beobachten, die nur sehr schwach gefärbt sind und sie erscheint bei der Untersuchung von alten Blutflecken noch oft, wenn das Oxyhämoglobinspectrum wegen bereits vorgeschrittener Zersetzung nicht mehr wahrgenommen werden kann.

Die angegebenen Eigenschaften des Blutfarbstoffes reichen vollkommen aus, um die Anwesenheit von Blut auf irgend einem Objecte zu beweisen, diese Eigenschaften sind es aber auch, durch deren Verwendung allein ein maassgebender Beweis zu erbringen ist, wenn die mikroskopische Untersuchung kein positives Resultat ergeben hat. Man hat früher zum Nachweise von Blutflecken auch Methoden verwendet, welche auf dem Nachweis von löslichen Albuminstoffen oder auf dem Nachweis von Albuminstoffen überhaupt, sowie auf dem Nachweis von Stickstoff, endlich von Eisenoxyd in der Asche beruhten; diese Methoden sind ganz bedeutungslos geworden, sie haben für sich allein keinen Werth, weil ihre Resultate nicht beweisend sind, und wenn man durch die mikroskopische Untersuchung Blutkörperchen nachgewiesen hat, dann sind sie ganz überflüssig.

Handelt es sich also für den Chemiker um den Nachweis von Blut in einem verdächtigen Flecken, so verfährt er zweckmässig in folgender Weise: Vor Allem wird versucht, durch Abkratzen oder Abschaben mit einer Nadel oder mit einem Messerchen etwas von der Substanz des Fleckens von der Unterlage abzulösen; gelingt dies, so kann man mit der abgekratzten Substanz direct alle wichtigen Proben anstellen. Ein Theilchen wird mit wenigen Tropfen Wasser übergossen und zu lösen versucht; entsteht eine Lösung von mehr oder weniger deutlich rother oder gelbrother Färbung, so wird diese in ein kleines Reagensröhrchen gegossen, vor den Spalt des Spectralapparates gebracht und beobachtet. Treten die beiden Streifen des Oxyhämoglobins auf, so setzt man der Lösung einige Tropfen Schwefelammonium zu, wartet eine Weile und beobachtet wieder, worauf man, wenn früher Oxyhämoglobin vorhanden war, nun nach erfolgter Reduction den einen verwaschenen Streifen des Hämoglobins wahrnimmt.

Ein zweites Theilchen der abgekratzten Masse wird (gleichgiltig, ob sich die Spectra des Oxyhämoglobins und des Hämoglobins

bei der ersten Probe gezeigt haben oder nicht) mit Cyankaliumlösung übergossen und damit 2 Stunden stehen gelassen, sodann in einer kleinen Eprouvette zuerst für sich allein und dann nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium beobachtet; wenn Blutfarbstoff vorhanden ist, erscheint zuerst ein Absorptionsstreifen und nach Zusatz von Schwefelammonium erscheinen deren zwei (vergl. Seite 350).

Aus einem dritten Partikelchen versucht man, Teichmann'sche Krystalle darzustellen. Man verreibt die abgekratzte pulverige Substanz mit einer minimalen Spur von Kochsalz mit Hilfe eines Glasstabes auf einem dünnwandigen Uhrglase oder noch besser auf einem dünnwandigen Glasscherben, wie man dieselben von zerbrochenen Kochflaschen erhält, setzt einige Tropfen Eisessig zu und erhitzt die Mischung über einem kleinen Flämmchen, so dass sie einmal aufkocht, dann lässt man die Essigsäure auf dem Wasserbade langsam verdampfen, befeuchtet den erkalteten Abdampfrückstand mit einem Tröpfchen Wasser und überträgt ihn durch Abkratzen auf einen Objectträger zur mikroskopischen Prüfung. Die Häminkrystalle lassen sich auch direct auf dem Objectträger darstellen; man verreibt die abgekratzte Blutspur mit einem minimalen Stäubchen Kochsalz auf dem Objectträger, setzt 1—2 Tropfen Eisessig zu, legt neben die Probe ein Kopfhaar quer über den Objectträger und nun auf dieses Haar das eine Ende des Deckgläschens, so dass dieses schief zu liegen kommt; erhitzt man nun den Objectträger über einem kleinen Flämmchen vorsichtig bis zum Aufkochen des Eisessigs und lässt dann ruhig stehen, bis der Eisessig allmälig verdampft ist, was an einem warmen Orte rasch geschieht, so sieht man, wenn Blutfarbstoff vorhanden, unter dem Mikroskope die charakteristischen Häminkrystalle. Man erhält bei diesen Versuchen, welche ja nur in sehr kleinem Maassstabe ausgeführt werden, die Häminkrystalle keineswegs so deutlich ausgebildet und so schön, wie sie in Fig. 21 abgebildet sind und wie sie bei der Verarbeitung grösserer Quantitäten von Oxyhämoglobin mit Eisessig entstehen, aber auch bei den Versuchen im Kleinen treten diese Krystalle mit ihrer charakteristischen braunen Farbe und Krystallform auf; Fig. 22 bildet ein Haufwerk von Häminkrystallen ab, wie sie aus einer Probe von eingetrocknetem Blut gewonnen sind und sich bei der mikroskopischen Beobachtung präsentiren.

Das Abkratzen von Blutpartikelchen gelingt häufig ganz gut, wenn die Blutflecken auf Metall, auf dichtem Holz oder auf einem dichten Gewebe sich befinden, wenn die Blutmasse ziemlich dick und oberflächlich aufliegt, also nicht zu tief eingesaugt ist. Bisweilen gelingt es aber nicht, solche Blutpartikelchen abzukratzen und dies besonders bei ausgewaschenen Blutflecken. In diesem Falle bleibt nichts Anderes übrig, als die verdächtigen Stellen aus den Kleidern, der Wäsche etc. herauszuschneiden und auf Uhrgläsern einerseits mit Wasser, andererseits mit Cyankaliumlösung

zu übergiessen, längere Zeit, etwa 2 Stunden, damit zu digeriren und die abgegossenen Flüssigkeiten in der bereits geschilderten Weise spectroskopisch zu untersuchen. Für die Häminprobe wird

Fig. 22.



ein Theil der wässerigen Lösung auf einem Uhrglase bei Zimmerwärme eingetrocknet und der Rückstand unter Zusatz von Kochsalz mit Eisessig gekocht.

In der Regel gelingt es, aus Blutspuren nach dem angegebenen Verfahren diese Teichmann'schen Krystalle darzustellen, bisweilen kommen aber, selbst bei wiederholt angestellten Versuchen, diese Krystalle nicht zum Vorschein, obwohl durch die spectroskopische Untersuchung die Anwesenheit von Blutfarbstoff ausser Zweifel gestellt wurde. Nach den Erfahrungen von Prof. E. Hofmann [1]) verhindert insbesondere die Anwesenheit von Fett oder, wenn die Blutflecken an eisernen Gegenständen sich befinden, die Rostbildung das Entstehen der Krystalle. Im ersteren Falle ist es daher zweckmässig, vor dem Erhitzen mit Eisessig das Object mit Aether zu waschen, um das Fett zu entfernen.

---

[1]) Vergl. Lehrbuch der gerichtlichen Medicin, III. Auflage, Seite 425.

IV. CAPITEL.

Untersuchungen aus dem Gebiete der Hygiene und Sanitätspolizei.

Luft.

Kohlensäurebestimmung.

Für die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft verdanken wir Pettenkofer eine ausgezeichnete Methode, welche darin besteht, dass man aus einem gemessenen Luftvolumen die darin enthaltene Kohlensäure durch eine gemessene Menge Barytwasser von bekanntem Gehalte absorbiren lässt und dann das nicht verbrauchte Barythydrat durch Titriren mit einer Oxalsäurelösung bestimmt. Man erfährt demnach die zur Bindung der Kohlensäure nöthige Menge Barytwasser und kann, da der Gehalt des letzteren bekannt ist, somit die Quantität der Kohlensäure leicht berechnen.

Zur Ausführung der Methode sind erforderlich an Apparaten: 1. Eine Anzahl Glasflaschen oder Kolben in der Grösse von 3 bis 6 Liter Inhalt, welche bis zu ihrem Ausmündungsrande geaicht sein müssen, 2. zum Verschlusse dieser Flaschen geeignete gut und knapp schliessende Kautschukkappen, 3. ein Blasebalg, von dem man ermittelt hat, welches Luftvolumen er auf einen Stoss fördert, 4. je eine Pipette zu 25 und 100 Ccm. (siehe Fig. 11, Seite 110), 5. Thermometer und Barometer, 6. eine Glashahnbürette; überdies ein schmaler mit Glasstöpsel verschliessbarer Cylinder und einige Kölbchen zum Titriren. An Reagentien sind erforderlich: Barytwasser, eine Lösung von Oxalsäure und als Index entweder Rosolsäurelösung oder Curcumapapier.

Das Barytwasser wird durch Auflösen von 7 Grm. krystallisirtem Barythydrat und 0·3 Grm. Chlorbaryum[1]) in 1 Liter

---

[1]) Das Chlorbaryum wird zugesetzt, um Spuren von ätzenden Alkalien, die häufig im Aetzbaryt enthalten sind, unschädlich zu machen. Diese Alkalien würden nämlich die Titrirung mit Oxalsäure beeinträchtigen, indem sie beim Zusatz von Oxalsäure neutrales Alkalioxalat bilden, welches sich mit dem suspendirten Baryumcarbonat

destillirten Wassers bereitet und in der auf Seite 116 beschriebenen Weise aufbewahrt, um es vor Veränderung durch die Kohlensäure der Luft zu schützen.

Die Oxalsäurelösung erhält man durch Auflösen von 2·8636 Grm. chemisch reiner krystallisirter Oxalsäure in soviel Wasser, dass 1 Liter Flüssigkeit entsteht; 1 Ccm. dieser Lösung entspricht genau 1 Milligramm Kohlensäure. Die Oxalsäure, welche zur Bereitung dieser Lösung verwendet wird, muss lufttrocken sein, die Krystalle dürfen weder nass, noch verwittert sein.

Die Rosolsäurelösung erhält man durch Auflösen von 1 Grm. Rosolsäure in 1/2 Liter 90% Weingeistes. Das Curcumapapier bereitet man aus einer filtrirten weingeistigen Tinctur der Curcumawurzel und reinem, gut ausgewaschenem Filtrirpapier (am besten verwendet man sogen. schwedisches Filtrirpapier); es muss vor Licht geschützt im Dunkeln aufbewahrt werden.

Soll eine Kohlensäurebestimmung ausgeführt werden, so füllt man eine geaichte, ganz trockene und reine Flasche mit der zu untersuchenden Luft, indem man die Flasche an dem betreffenden Orte aufstellt und mittelst eines Blasebalges, dessen Rohr bis auf den Boden reicht [1]), wenigstens fünfmal so viel Luft einbläst, als die Flasche Fassungsraum besitzt [2]); sodann lässt man aus der Pipette 100 Ccm. Barytwasser einfliessen und verschliesst die Flasche sofort dicht mit einer passenden Kautschukkappe. In der Nähe der Flasche sind während der Operation Thermometer und Barometer aufgestellt, deren Stand man, sobald die Flasche gefüllt ist, abliest und für die später auszuführende Berechnung notirt. Indem man das Barytwasser zu wiederholten Malen in der Flasche umschwenkt, fördert man die Absorption der Kohlensäure, welche nach 10 Minuten dauernder Einwirkung beendet ist. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit aus der Flasche in einen schmalen hohen Cylinder [3]) gegossen, dieser verstopft und ruhig hingestellt, damit sich der kohlensaure Baryt gut absetzen kann. Wenn sich die Flüssigkeit vollständig geklärt hat, hebt man von

---

umsetzt in oxalsauren Baryt und kohlensaures Alkali, welches letztere beim Zusatz von Oxalsäure wieder Oxalat bildet und neuerdings kohlensauren Baryt zerlegt. Der kohlensaure Baryt darf aber bei dieser Titrirung durch die Oxalsäure nicht zersetzt werden, denn man will ja durch dieselbe nur den unverbrauchten Aetzbaryt ermitteln. Durch das Chlorbaryum werden die Alkalien in Chloride umgesetzt und somit für den vorliegenden Zweck unschädlich gemacht.

[1]) Ist das Rohr des Blasebalges zu kurz, so steckt man ein Stück Kautschukrohr an, das bis auf den Boden reicht.

[2]) Wenn man ermittelt hat, wie viel Luft durch einen Stoss aus dem Blasebalg ausgetrieben wird, so kann man leicht berechnen, wie viel Stösse gethan werden müssen, um die geforderte Luftmenge in die Flasche einzuführen.

[3]) Dieser Cylinder muss selbstverständlich ganz rein und trocken sein.

derselben mit der Pipette zwei Proben zu je 25 Ccm. ab und bringt jede derselben in ein Kölbchen, wo die Titrirung mit der Oxalsäure stattfindet, entweder unter Anwendung von Rosolsäure oder von Curcumapapier als Indicator. Von der Rosolsäurelösung setzt man dem Barytwasser nur wenige Tropfen zu, so dass eben eine deutliche Färbung erzielt wird, worauf aus der Bürette Oxalsäure so lange zugetropft wird, bis eben Entfärbung eintritt; wendet man Curcumapapier an, so wird nach jedem Zusatze der Oxalsäure mit einem dünnen Glasstäbchen ein kleiner Tropfen der zu titrirenden Barytlösung auf einen Streifen des Curcumapapieres gebracht; der Tropfen wird von seiner Peripherie aus eingesogen, seine ganze alkalische Wirkung concentrirt sich deshalb in der Peripherie, und so lange noch eine Spur von ungesättigtem Baryt vorhanden ist, erfolgt daselbst Braunfärbung, die Neutralisation ist beendet und man hat daher mit dem Zusatze von Oxalsäure aufzuhören, sobald diese Braunfärbung nicht mehr erfolgt.

Knapp vor oder nach der Koblensäurebestimmung muss das Barytwasser, von dem man dazu verwendete, auf seinen Gehalt geprüft werden; man nimmt zu diesem Zwecke 25 Ccm. und titrirt dieselben mit der Oxalsäurelösung in der soeben beschriebenen Weise.

Man weiss nun, wie viel Cubikcentimeter Oxalsäure nöthig sind, um einerseits 25 Ccm. der Barytlösung vor dem Gebrauche und andererseits nach dem Gebrauche zur Kohlensäureabsorption zu neutralisiren. Die Differenz dieser beiden Zahlen multiplicirt mit 4 (weil ja 100 Ccm. Barytwasser zur Absorption verwendet und nur 25 Ccm. mit Oxalsäure titrirt wurden) ergibt jene Anzahl von Ccm. Oxalsäurelösung, welche der absorbirten Kohlensäure entsprechen und drückt diese letztere direct in Milligrammen aus, weil 1 Ccm. der Oxalsäurelösung 1 Milligramm Kohlensäure entspricht. Das Luftvolumen, in dem die Kohlensäure bestimmt wurde, entspricht dem Rauminhalt der geaichten Flasche weniger 100 Ccm., welche durch das einfliessende Barytwasser verdrängt wurden. Die gefundene Gewichtsmenge Kohlensäure rechnet man auf Volumina um und ermittelt durch weitere Rechnung den Gehalt von 1000 Vol. Luft an Kohlensäure, wobei es selbstverständlich ist, dass die Volumina auf gleichen Druck und gleiche Temperatur, u. zw. wie allgemein gebräuchlich auf 0° und 760 Millimeter Quecksilberdruck gerechnet werden. 1 Ccm. Kohlensäure, bei 0° und 760 Mm. Druck gemessen, hat ein Gewicht von 1·97 Milligramm. Die Reduction eines beliebigen Luftvolumens V von der Temperatur t und dem Barometerstande b auf das Volumen Vo, welches bei 0° und 760 Mm. Druck sich ergeben würde, erfolgt nach der Formel: $Vo = \frac{Vb}{(1 + \alpha t) \cdot 760}$ worin b in Millimetern ausgedrückt ist und α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft = 0·00366 bedeutet.

Beispiel: In eine Flasche, welche 3000 Ccm. fasst, wird Luft mit dem Blasbalge eingetrieben und darauf werden 100 Ccm. Barytlösung eingefüllt;

die Temperatur betrug 20° C., der Barometerstand 740 Mm. 25 Ccm. der Barytlösung brauchen vor dem Versuche genau 25 Ccm. Oxalsäurelösung, nach der Absorption der Kohlensäure brauchen 25 Ccm. Barytlösung nur 15 Ccm. Oxalsäure, demnach sind jetzt für 25 Ccm. Barytlösung um 10 Ccm. und für 100 Ccm. Barytlösung um $4 \times 10 = 40$ Ccm. Oxalsäure weniger verbraucht worden, was 40 Milligrammen Kohlensäure entspricht, die in der verwendeten Luft enthalten sind; diese Luftmenge beträgt $3000 - 100 = 2900$ Ccm. Dieses Volumen, nach der obigen Formel reducirt, beträgt bei 0° und 760 Mm. Druck 2631·2 Cm., 40 Milligramme Kohlensäure nehmen unter denselben Temperatur- und Druckverhältnissen den Raum von 20·3 Ccm. ein; demnach enthalten nach dieser Untersuchung 1000 Raumtheile Luft 7·7 Raumtheile Kohlensäure.

W. Hesse[1]) hat die Pettenkofer'sche Methode etwas modificirt, geleitet durch das Bestreben, den erforderlichen Apparat leichter transportabel zu machen, so dass an Ort und Stelle die ganze Bestimmung der Kohlensäure fertig gemacht werden könne. Er verwendet ein viel geringeres Luftvolumen, etwa 100 bis 500 Ccm. und, um dabei noch möglichst grosse Genauigkeit zu erzielen, auch verdünnte Barytlösung und verdünnte Oxalsäurelösung. Die Oxalsäurelösung bereitet er, indem er von der Pettenkofer'schen Lösung, welche im Liter 2·8636 Grm. krystallisirte Oxalsäure enthält, 100 Ccm. mit 900 Ccm. Wasser verdünnt, 1 Ccm. dieser Oxalsäurelösung entspricht 0·1 Milligramm Kohlensäure; das Barytwasser soll so beschaffen sein, dass 10 Ccm. desselben 30 Ccm. der verdünnten Oxalsäure neutralisiren.

Die zu untersuchende Luft wird in einem 100—500 Ccm. fassenden, geaichten Kolben aufgesammelt mit Hilfe eines Blasebalges, oder indem man ein Kautschukrohr bis auf den Boden einführt und daran so lange in Intervallen saugt, bis man annehmen kann, dass nun das Gefäss nur die umgebende Luft enthält, dann lässt man aus einer Pipette 10 Ccm. Barytlösung einfliessen, verschliesst mit einer Kautschukkappe, schwenkt die Flüssigkeit durch einige Minuten um, öffnet dann den Kolben, tropft 1 Tropfen Rosolsäurelösung hinein und setzt auf den Hals des Kolbens einen doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel, dessen eine Bohrung eine Glashahnbürette mit lang ausgezogener Spitze trägt, die bis in den Bauch des Kolbens hineinragt; die Bürette ist mit Oxalsäurelösung gefüllt und nun lässt man von derselben so lange in den Kolben tropfen, bis eben Entfärbung auftritt. Die Rechnung erfolgt in derselben Weise, wie bei der Pettenkofer'schen Methode angegeben wurde.

Die Luft im Freien enthält in 10.000 Raumtheilen durchschnittlich 4—5 Raumtheile Kohlensäure; eine gute Zimmerluft, in welcher die Menschen sich wohl befinden, enthält nicht mehr als 7 Kohlensäure in 10.000; Zimmerluft, welche mehr als 10 Kohlensäure in 10.000 enthält, ist für den beständigen Aufenthalt von Menschen untauglich.

---

[1]) Siehe Zeitschrift für Biologie, Band 13, Seite 395.

Wasser.

Es wird hier nur speciell von jenen Methoden die Rede sein, welche zur Untersuchung von Trinkwasser in Anwendung kommen und den Zweck haben, ein natürliches Wasser qualitativ und quantitativ so zu untersuchen, dass das Ergebniss Aufschluss darüber gibt, ob der chemischen Zusammensetzung nach ein Wasser als Trinkwasser verwendet werden kann.

Bei dem Aufsammeln von Wasser für eine solche Untersuchung müssen gewisse Vorsichten beobachtet werden, damit das Resultat nicht illusorisch werde. Vor allem müssen die Flaschen, in denen das Wasser in's Laboratorium transportirt werden soll, auf das sorgfältigste gereinigt und zuletzt noch mit dem zu untersuchenden Wasser einigemale ausgespült werden; das Einfüllen in diese reinen Flaschen geschieht bei Quellen oder Brunnen am besten so, dass man das Wasser direct einfliessen lässt; wo das nicht angeht, schöpft man das Wasser mit einem reinen Glasgefässe und überleert es dann in die reinen Flaschen. Die letzteren sollen möglichst weit angefüllt sein und am zweckmässigsten durch eingeriebene Glasstöpsel verschlossen werden; sollten Flaschen mit Glasstöpseln nicht zur Verfügung stehen, so kann man zum Verschlusse auch Korke wählen, die durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin mit diesem getränkt und überzogen sind.[1] Bei der Entnahme des Wassers soll man immer sofort die Klarheit, den Geruch, Geschmack, die Farbe und die Temperatur prüfen, welche Eigenschaften für die Beurtheilung von Wichtigkeit sind.

Härte des Wassers.

Die Eigenschaft eines Wassers, welche wir Härte nennen und welche sich beim Kochen von Hülsenfrüchten, sowie durch die zersetzende Wirkung auf Seife äussert, rührt von dem Gehalte an Calcium- und Magnesiumsalzen her. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia sind durch die Anwesenheit freier Kohlensäure im Wasser gelöst, kocht man daher ein Wasser, welches diese Salze enthält, so scheiden sie sich unlöslich ab, indem die freie Kohlensäure entweicht; dagegen bleiben die schwefelsauren, salpetersauren Salze und die Chloride des Calciums und des Magnesiums auch nach dem Kochen gelöst, weil sie an sich im Wasser löslich sind und zu ihrer Lösung nicht erst der Kohlensäure bedürfen. Die durch den Gesammtgehalt an Calcium- und Magnesiumverbindungen bedingte Härte nennt man Gesammthärte, die durch die Carbonate dieser Metalle bedingte nennt man vorübergehende Härte (weil sie durch Kochen beseitigt wird), endlich die Härte, welche von Sulfaten, Nitraten und Chloriden des Calciums und Magnesiums herrührt, bleibende Härte.

---

[1]) Da für die Bestimmung der wichtigsten Bestandtheile mehrere Portionen Wasser erforderlich sind, so soll man mindestens 2—4 Liter für die Analyse vorbereiten.

Man ist gewohnt, die Härte in Graden auszudrücken; die einem Härtegrade zu Grunde liegenden Mengen von Kalk und Magnesiasalzen sind leider nicht in allen Ländern gleich gewählt; so entspricht ein Härtegrad in Deutschland einem Gehalt von 1 Gewichtstheil Calciumoxyd oder der äquivalenten Menge Magnesiumoxyd (d. i. 0·714 Gewichtstheilen) in 100.000 Theilen, d. i. also 1 Milligramm Calciumoxyd oder 0·714 Milligramm Magnesiumoxyd in 100 Ccm. Wasser; in Frankreich entspricht 1 Härtegrad 1 Gewichtstheil kohlensauren Calciums in 100.000 Theilen Wasser, in England 1 Grain auf 1 Gallone Wasser.

Ein deutscher Härtegrad ist demnach gleichwerthig mit 1·25 englischen und mit 1·79 französischen Härtegraden.

Wir werden hier unter Härtegraden schlechtweg immer die deutschen Härtegrade verstehen.

Am genauesten wird die Härte eines Wassers durch die quantitative Bestimmung seines Gehaltes an Kalk und Magnesia ermittelt, und wenn es auf eine genaue Kenntniss der Härte ankommt, so müssen diese Bestimmungen unbedingt ausgeführt werden.

Zu diesem Zwecke wird je nach der grösseren oder geringeren Härte [1] $^1/_4$ bis 1 Liter des Wassers mit Salzsäure angesäuert und in einer Schale von gutem Porcellan [2] oder besser von Platin auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, um die Kieselsäure abzuscheiden. Der trockene Abdampfrückstand wird mit 20 bis—30 Ccm. Wasser übergossen, dann werden 5—6 Tropfen Salzsäure zugesetzt und nachdem die Salzmasse sich gelöst hat, wird durch ein kleines, reines Filter filtrirt, Schale und Filter werden 2—3 Male mit destillirtem Wasser nachgewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zum beginnenden Sieden erhitzt, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und hierauf durch genügenden Zusatz von oxalsaurem Ammon der Kalk vollständig ausgefällt; nach 12stündigem Stehen wird der Niederschlag von oxalsaurem Kalk auf einem reinen, gewaschenen Filter gesammelt und mit Wasser, dem einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugesetzt sind, gewaschen. Den Niederschlag sammt dem Filter bringt man, noch feucht, in einen gewogenen Platintiegel, trocknet zuerst über einer kleinen Flamme, äschert dann allmälig bei gesteigerter Hitze das Filter ein und glüht endlich 10 Minuten lang vor einer Gebläselampe; der Tiegel wird dann zum Erkalten in einen Exsiccator gestellt, nach dem Erkalten gewogen, dann neuerdings 10 Minuten lang geglüht und nach dem Erkalten wieder gewogen. Das Glühen muss so oft wiederholt werden, bis sich das Gewicht des Tiegels sammt seinem Inhalte nicht mehr ändert, in der Regel ist das schon nach dem ersten Glühen der Fall. Man erfährt durch diese Bestimmung das Gewicht des Calciumoxydes, welches der analysirten Wassermenge entspricht.

Das Filtrat von dem oxalsauren Kalk wird noch mit Ammoniak und dann mit phosphorsaurem Natron versetzt, um das Magnesium als phosphorsaures

---

[1]) Um sich zu orientiren, wie viel Wasser man zur Kalk- und Magnesiabestimmung nehmen soll, fällt man eine Wasserprobe in der Eprouvette mit oxalsaurem Ammon aus; entsteht ein dichter Niederschlag, so wird $^1/_4$ Liter Wasser ausreichen, ist aber nur eine mehr oder weniger intensive Trübung eingetreten, so muss mehr Wasser genommen werden.

[2]) Schalen aus den Fabriken in Elbogen und Karlsbad sind sehr geeignet.

Magnesium-Ammonium zu fällen; nach 12 Stunden hat sich dasselbe als krystallinischer Niederschlag abgeschieden, welcher auf einem gewaschenen Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 Vol. Ammoniakflüssigkeit, 2 Vol. Wasser) gewaschen und dann getrocknet wird. Man bringt den trockenen Niederschlag, so gut es geht, getrennt vom Filter, in einen gewogenen Porcellantiegel, erhitzt anfangs gelinde, später durch $^1/_4$ Stunde heftig über einer Gas- oder Spiritusflamme, lässt dann ein wenig erkalten und trägt das Filter in den Tiegel ein, welches nunmehr bei allmälig gesteigerter Hitze eingeäschert werden muss; wenn dies geschehen, lässt man im Exsiccator erkalten und wägt; die Gewichtszunahme gibt die Menge der erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia ($P_2 O_7 Mg_2$) an. 222 Gewichtstheile pyrophosphorsaurer Magnesia entsprechen 80 Gewichtstheilen Magnesiumoxyd.

Durch Ausführung der beschriebenen Methode erfährt man den Gesammtgehalt an Kalk und Magnesia, resp. die Gesammthärte. Um die bleibende Härte zu erfahren, erhitzt man $^1/_2$ bis 1 Liter des Wassers in einem geräumigen Glaskolben zum Sieden, erhält es darin ungefähr 1 Stunde lang und ersetzt das dabei verdampfende Wasser annähernd durch destillirtes Wasser; nach dem Erkalten bringt man das gekochte Wasser in einen Messkolben von $^1/_2$ Liter oder 1 Liter (je nachdem man $^1/_2$ oder 1 Liter Wasser in Arbeit genommen hat), spült mit destillirtem Wasser nach, füllt dann bis zur Marke, schüttelt gut um und filtrirt durch ein trockenes, nicht angefeuchtetes Filter. Von dem Filtrate wird eine bestimmte Menge abgemessen (400 oder 900 Ccm., je nachdem $^1/_2$ oder 1 Liter Wasser genommen wurde) und in derselben Kalk und Magnesia, wie oben beschrieben, bestimmt.

Beispiel. 1 Liter Wasser ergab: 0·100 Grm. Calciumoxyd und 0·0991 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0·0357 Grm. Magnesiumoxyd, welche mit 0·05 Grm. Calciumoxyd gleichwerthig sind; auf 100 Ccm. Wasser kämen demnach 0·15 Grm. Calciumoxyd und die Gesammthärte dieses Wassers beträgt somit 15 deutsche Härtegrade.

1 Liter desselben Wassers wurde gekocht, und nachdem wieder auf 1 Liter mit destillirtem Wasser aufgefüllt war, filtrirt, vom Filtrate wurde $^1/_2$ Liter zur Kalk- und Magnesiabestimmung verwendet. Es wurden gefunden 0·04 Grm. Calciumoxyd und 0·028 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0·01 Grm. Magnesiumoxyd, gleichwerthig mit 0·014 Grm. Calciumoxyd. Auf 1 Liter des gekochten Wassers kommen demnach insgesammt 0·054 Grm. Kalk, auf 100 Ccm. 5·4 Milligramme und es beträgt daher die permanente Härte dieses Wassers 5·4 deutsche Härtegrade, die vorübergehende Härte 9·6 Grade.

Häufig genügt es, die Härte eines Wassers nur annähernd genau zu kennen und dann wird die Härtebestimmung nach einem Verfahren ausgeführt, welches zuerst von Clark angegeben, später aber mannigfaltig modificirt worden ist. Dieses Verfahren beruht darauf, dass Seife in wässeriger Lösung die im Wasser vorhandenen Kalk- und Magnesiasalze zersetzt, indem sie dieselben in unlösliche fettsaure Verbindungen umwandelt und dass ferner ein Ueberschuss der Seife durch den beim Schütteln entstehenden

Schaum leicht erkannt wird. Wenn ich also zu einer gemessenen Menge eines kalk- und magnesiahaltigen Wassers Seifenlösung in kleinen Portionen zusetze, so wird nach den ersten Portionen die Flüssigkeit beim Umschütteln nicht den bleibenden charakteristischen Seifenschaum zeigen, dieser wird erst auftreten, wenn sämmtlicher Kalk und sämmtliche Magnesia in fettsaure Salze verwandelt sein werden. Wenn ich das Volumen der zugesetzten Seifenlösung kenne und ferner weiss, wie viel Calciumoxyd 1 Ccm. dieser Lösung zu fällen vermag, so habe ich alle Daten, um die Härte des Wassers zu berechnen.

Die Clark'sche Methode zur Härtebestimmung wird jetzt gewöhnlich nicht in ihrer ursprünglichen Form, sondern mit der von Faiszt und Knausz herrührenden Modification angewendet, welche nunmehr beschrieben werden soll:

An Reagentien werden gebraucht: eine Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalte und eine titrirte Seifenlösung. Die Chlorbaryumlösung wird durch Auflösen von 0·523 Grm. reinem, krystallisirtem Chlorbaryum ($Ba\,Cl_2 + 2\,H_2\,O$) in destillirtem Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit dargestellt. Diese Menge Chlorbaryum entspricht genau 0·12 Grm. Calciumoxyd, 100 Ccm. der Lösung enthalten daher eine 12 Milligrammen Calciumoxyd gleichwerthige Menge von Chlorbaryum und die Lösung repräsentirt 12 deutsche Härtegrade.

Die erforderliche Seife erhält man auf folgende Weise: 150 Grm. Emplastr. diachyl. simpl. werden in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade erweicht und sodann mit 40 Grm. von reinem kohlensauren Kalium zu einer gleichförmigen Masse verrieben; diese behandelt man in der Wärme mit starkem Alkohol, lässt dann absetzen, filtrirt und destillirt von dem Filtrate den Weingeist ab, den Destillationsrückstand trocknet man auf dem Wasserbade. Von der so bereiteten Kaliseife löst man 20 Theile in 1000 Theilen verdünnten Weingeistes (von 56 Volumprocenten) auf und filtrirt die Lösung, wenn sie nicht vollkommen klar sein sollte. Um dieser Seifenlösung die richtige Concentration zu geben, wird dieselbe zunächst in folgender Weise geprüft: In eine mit Glasstöpsel dicht zu verschliessende Flasche bringt man 100 Ccm. der oben erwähnten Chlorbaryumlösung und lässt zu derselben aus einer Bürette in einzelnen Portionen (welche anfangs mehrere Cubikcentimeter, später nur wenige, endlich einzelne Tropfen betragen) Seifenlösung zufliessen, bis nach dem Schütteln, welches auf jeden Zusatz vorgenommen wird, ein dichter weisser Schaum entsteht, der sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit 5 Minuten lang erhält.[1] Man wiederholt den Versuch und nimmt aus den beiden Zahlen, welche die verbrauchten Ccm. Seifenlösung angeben, das Mittel; wenn die Seifenlösung richtig bereitet ist, so wird man für 100 Ccm. Chlorbaryumlösung, weniger als 45 Ccm. Seifenlösung verbrauchen. Da man nun die Seifenlösung genau von der Concentration wünscht, dass 45 Ccm. derselben hinreichen, um mit 100 Ccm. Chlorbaryumlösung den charakteristischen Schaum hervorzurufen, so wird man nach dem Ergebnisse der beiden Proben die Seifenlösung in entsprechendem Verhältnisse mit 56%igem Weingeist verdünnen. Wären z. B. für 100 Ccm. Chlorbaryumlösung

[1]) Das Schütteln vollführt man, indem man das Glas aufrecht hält, von oben nach unten.

nur 42 Ccm. Seifenlösung verbraucht worden, so hätte man, da diese 45 Ccm. der Seifenlösung von gewünschter Concentration entsprechen, je 42 Ccm. der vorhandenen Seifenlösung mit 3 Ccm. Weingeist von 56% zu verdünnen, oder um 1 Liter der gewünschten Seifenlösung zu bereiten, hätte man (nach der Gleichung $42 : 45 = x : 1000$) 933·3 Ccm. der vorhandenen Seifenlösung mit 66·7 Ccm. 56% Weingeistes zu verdünnen. Nach der Verdünnung prüft man noch einmal, es müssen dann genau 45 Ccm. der Seifenlösung verbraucht werden um mit 100 Ccm. Chlorbaryumlösung den bleibenden Schaum hervorzurufen.[1])

Durch direct angestellte Versuche hat sich ergeben, dass, wenn man Chlorbaryumlösungen verschiedener Concentration mit derselben Seifenlösung untersucht, der Verbrauch dieser Seifenlösung bis zur Schaumbildung nicht proportional der Härte zunimmt, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrade	1 Ccm. Seifenlösung entspricht:
3·4 Ccm.	0·5	
5·4 „	1·0	
7·4 „	1·5	. . . 0·25 Härtegraden
9·4 „	2·0	
11·3 „	2·5	
13·2 „	3·0	
15·1 „	3·5	. . . 0·26 Härtegraden
17·0 „	4·0	
18·9 „	4·5	
20·8 „	5·0	
22·6 „	5·5	
24·4 „	6·0	
26·2 „	6·5	. . . 0·277 Härtegraden
28·0 „	7·0	
29·8 „	7·5	
31·6 „	8·0	
33·3 „	8·5	
35·0 „	9·0	
36·7 „	9·5	. . . 0·294 Härtegraden
38·4 „	10·0	
40·1 „	10·5	
41·8 „	11·0	
43·4 „	11·5	. . . 0·31 Härtegraden.
45·0 „	12·0	

Diese Tabelle ist zur Erlangung genauer Resultate, wie sich von selbst versteht, unentbehrlich.

Ausführung der Härtebestimmung.

I. Bestimmung der Gesammthärte. 20. Ccm. des zu untersuchenden Wassers werden in einer Eprouvette mit 6 Ccm. Seifenlösung versetzt und

[1]) Es muss hier ausdrücklich hervorgehoben werden, dass schon nach dem Zusatz weniger Kubikcentimeter Seifenlösung, lange vor Beendigung der Reaction, beim Schütteln ein Schaum entsteht, dieser zerrinnt aber sehr bald, der charakteristische Seifenschaum muss sich mindestens 5 Minuten lang erhalten.

geschüttelt; je nach der Härte des Wassers wird dann blos ein Opalisiren, eine schwache, oder stärkere Trübung oder ein voluminöser Niederschlag entstehen und diesen Erscheinungen entsprechend hat man die Wassermenge für die Härtebestimmung zu wählen und dieselbe entweder unverdünnt oder in einem bestimmten Verhältnisse mit destillirtem Wasser verdünnt, anzuwenden. Um nämlich nach der obigen Tabelle richtige Resultate zu erhalten, sollen für 100 Ccm. Wasser nicht weniger als 20 und nicht mehr, als 45 Ccm. Seifenlösung verbraucht werden. Man wird demnach von sehr weichem Wasser 100 Ccm. im unverdünnten Zustande verwenden, von weniger weichem Wasser 50 Ccm. mit ebenso viel destillirtem Wasser verdünnt, von härteren Wässern 20 Ccm. und 80 Ccm. destillirtes Wasser, ja selbst nur 10 Ccm. und 90 Ccm. destillirtes Wasser. Das unverdünnte oder in entsprechendem Verhältnisse verdünnte Wasser bringt man in die mit Glasstöpsel zu verschliessende Flasche nnd setzt darauf aus der Bürette anfangs grössere Portionen, später je 1 Ccm. Seifenlösung zu, bis der beim Schütteln entstehende Schaum bleibt. Man wird bei diesem ersten Versuche, da man selbst gegen Ende der Operation je 1 Ccm. Seifenlösung zusetzt, rasch zum Ziele kommen, aber leicht einen Ueberschuss von Seife verwenden, deshalb führt man einen zweiten Versuch aus, bei dem man die Hauptmenge der Seifenlösung, welche das erstemal gebraucht wurde, auf einmal zusetzt und den Rest (etwa 1—2 Ccm.) tropfenweise. Sollten bei dem ersten Versuche mehr als 45 Ccm. Seifenlösung verbraucht worden sein, so müsste das Wasser für den zweiten Versuch mit destillirtem Wasser verdünnt werden.

Nach dem Ergebniss des zweiten Versuches findet man mit Hilfe der Tabelle die Härte des Wassers sehr leicht. Kommt die Zahl der verbrauchten Ccm. Seifenlösung in der Tabelle selbst vor, so hat man nur die zugehörige Anzahl Härtegrade abzulesen, wären z. B. für 100 Ccm. unverdünnten Wassers 35 Ccm. Seifenlösung verbraucht worden, so betrüge die Härte desselben 9 Grade. Wenn die Zahl der verbrauchten Ccm. Seifenlösung nicht in der Tabelle vorkommt, so bildet man mit der nächst niederen Zahl die Differenz und entnimmt dann für die niedere Zahl, sowie für die Differenz die entsprechenden Härtegrade, welche zu addiren sind. Es wären z. B. für 100 Ccm. unverdünnten Wassers 36·5 Ccm. Seifenlösung verbraucht worden; diese Zahl kommt in der Tabelle nicht vor, die nächst niedere Zahl ist 35, ihr entspricht eine Härte von 9 Graden, die Differenz 36·5—35 beträgt 1·5. Bei dem Verbrauch zwischen 33·3 und 41·8 Ccm. entspricht aber 1 Ccm Seifenlösung 0·294 Härtegraden, daher entsprechen 1·5 Ccm. 0·441 Härtegraden und dem Wasser kommt somit eine Härte von $9 + 0{\cdot}441 = 9{\cdot}441$ Graden zu.

Ist das Wasser zu der Bestimmung im verdünnten Zustande angewendet worden, so müsste man die gefundene Härte entsprechend dem Verdünnungsgrade erhöhen, bei einer Verdünnung von 50 auf 100 verdoppeln, bei einer Verdünnung von 10 auf 100 verzehnfachen u. s. w.

II. Bestimmung der bleibenden Härte. Es werden für diesen Zweck durch Kochen die kohlensauren Verbindungen der alkalischen Erden abgeschieden, wie das schon oben Seite 359 angegeben ist und von dem Filtrate je nach Bedarf 100 Ccm. unverdünnt oder ein geringeres Volumen mit destillirtem Wasser auf 100 verdünnt zur Bestimmung mit Seifenlösung verwendet, wobei genau so vorgegangen wird, wie soeben beschrieben wurde.

Bestimmung des Chlors.

Das Chlor, welches in den Trinkwässern vorwiegend als Chlornatrium enthalten ist, bestimmt man am einfachsten auf massanalytischem Wege. 500 bis 1000 Ccm. des Wassers werden zu diesem Zwecke in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen, etwa 50 Ccm., verdampft und die so concentrirte Flüssigkeit direct, ohne sie vorher zu filtriren, nach der Methode von Mohr (siehe Seite 152) mit Zehntelnormal-Silberlösung titrirt. Ist das Wasser reich an Kochsalz, was man bei der qualitativen Prüfung einer Wasserprobe mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber erkennt, so ist das Abdampfen des Wassers nicht nöthig, man kann es dann direct titriren.

Bestimmung der Salpetersäure.

Zum qualitativen Nachweis der Salpetersäure verdampft man 50 bis 100 Ccm. des Wassers auf etwa 2 Ccm. und prüft nach dem Erkalten entweder mit Eisenvitriol oder mit Brucin, wie dies auf Seite 280 und 281 angegeben ist.

Soll die Salpetersäure quantitativ bestimmt werden, so wählt man dazu, wenn es sich um ein sehr genaues Resultat handelt, die v. Dumreicher'sche Methode. 100 bis 500 Ccm. Wasser (je nachdem dasselbe bei der qualitativen Prüfung starke oder schwache Reaction auf Salpetersäure zeigte) werden mit einigen Tropfen reiner, namentlich salpeterfreier [1]) Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade bis auf 5—10 Ccm. eingedampft [2]) und die concentrirte Flüssigkeit direct, ohne vorherige Filtration, der Behandlung mit Zinnchlorür etc. unterworfen, wie Seite 131 und 132 beschrieben wurde.

Häufig, zumal wenn grössere Mengen von Salpetersäure in einem Wasser enthalten sind, kommt es bei der quantitativen Bestimmung derselben nicht auf einen besonderen Grad von Genauigkeit an und dann wählt man eine expeditivere Methode, welche zuerst von Marx angegeben, später aber mannigfach modificirt worden ist.

Princip der Methode. Wird die Lösung eines salpetersauren Salzes mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure gemischt, so erhitzt sich die Flüssigkeit sehr stark und die Salpetersäure wird frei; setzt man nun eine

---

[1]) Die Natronlauge, die man hier anwendet, muss unbedingt auf Salpetersäure geprüft werden, weil das käufliche Aetznatron häufig Salpeter enthält.

[2]) Da die Methode v. Dumreicher's auf der Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak und Bestimmung dieses Ammoniaks beruht, so muss dieser Zusatz von Natronlauge geschehen, damit, wenn gebundenes Ammoniak vorhanden wäre, dasselbe frei gemacht und beim Eindampfen ausgetrieben werde.

Auflösung von Indigo hinzu, so wird der letztere oxydirt, die blaue Farbe geht in Gelb über und das dauert so lange, bis alle Salpetersäure verbraucht ist. Kennt man nun, wie viel Salpetersäure unter diesen Verhältnissen verbraucht wird, um einen Cubikcentimeter der angewendeten Indigolösung zu entfärben, so kann man selbstverständlich aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter die Menge der Salpetersäure berechnen.

Die Menge Indigo, welche von einer bestimmten Quantität von Salpetersäure oxydirt wird, bleibt in verschiedenen Versuchen erfahrungsgemäss nur dann gleich, wenn diese Versuche genau unter den gleichen Bedingungen angestellt werden. Verdünnung, Temperatur, Schwefelsäuremenge und der Umstand, ob man die Indigolösung zur salpetersäurehaltigen Flüssigkeit vor oder nach der Schwefelsäure zusetzt, üben einen ganz bemerkenswerthen Einfluss. Wenn leicht oxydirbare Substanzen vorhanden sind, wie das in natürlichen Wässern so häufig der Fall ist, so beeinträchtigen sie die Salpetersäurebestimmung, weil sie ebenso, wie der Indigo, von der frei werdenden Salpetersäure oxydirt werden, auch grössere Mengen von Kochsalz oder Chloriden überhaupt wirken störend, dagegen sind die geringen Mengen der Chloride, welche in Brunnenwässern oder Flusswässern in der Regel vorkommen, ohne Belang. Salpetrige Säure wirkt wie die Salpetersäure oxydirend auf den Indigo, und wenn dieselbe in nennenswerther Menge vorhanden ist, so muss man eine Correction anbringen, für je einen Theil salpetriger Säure hat man dann von der mittelst Indigo gefundenen Salpetersäuremenge 0·473 Theile abzuziehen.

Die bei der Oxydation des Indigos entstehenden Producte geben eine gelbe Lösung, daher wird die Flüssigkeit, wenn alle Salpetersäure bereits zersetzt ist und noch weiter Indigolösung zugefügt wird, nicht blau, sondern zuerst braun, bei weiterem Zusatz olivengrün, bei noch grösserem Ueberschuss grün. Man muss sich daher, um das Ende der Reaction gut zu erkennen, auf ein und dieselbe Farbennuance einüben.

Erfordernisse. Zur Durchführung dieser Methode braucht man: 1. eine Auflösung von reinem salpetersauren Kalium, welche davon genau 1·8724 Gr. im Liter enthält; jeder Cubikcentimeter derselben enthält demnach genau 1 Milligr. Salpetersäureanhydrid. — 2. eine wässerige Lösung von Indigocarmin (der besten käuflichen Sorte), von der 6—8 Ccm. 1 Milligr. Salpetersäureanhydrid entsprechen; ihr Wirkungswerth wird nach dem noch zu beschreibenden Verfahren ermittelt. — 3. Chemisch reine concentrirte Schwefelsäure. — 4. Einen kleinen Messcylinder (siehe Fig. 10 auf Seite 109) der 50 Ccm. fasst. — 5. Mehrere Glaskolben von ungefähr 200 Ccm. Inhalt. — 6. Eine Pipette auf 25 Ccm., zwei Glashahnbüretten und einen Messkolben auf 250 Ccm.

Ausführung. Um möglichst genaue Resultate zu erzielen, arbeitet man nach dem Vorschlage von Fresenius folgendermassen:

I. Vorversuch. Man misst 25 Ccm. des Wassers mit der Pipette ab, bringt sie in einen 200 Ccm. fassenden Kolben und giesst die im Messcylinder abgemessenen 50 Ccm. concentrirter Schwefelsäure in einem Gusse hinzu, worauf man möglichst rasch aus der Bürette von der Indigolösung zufliessen lässt, bis eben Grünfärbung eintritt und nicht wieder verschwindet, sondern bleibt. Wenn nicht mehr als 20 Ccm. Indigolösung bei diesem Versuche verbraucht wurden, so kann der weitere Versuch mit dem unverdünnten Wasser angestellt werden, im entgegengesetzten Falle müsste das Wasser mit

entsprechenden Mengen von destillirtem Wasser verdünnt und von dem verdünnten Wasser neuerdings eine Probe von 25 Ccm. zur Wiederholung dieses Vorversuches gewonnen werden.

II. Versuch. *a)* 25 Ccm. des ursprünglichen oder entsprechend verdünnten Wassers werden in den Kolben gebracht, dann mit so viel Indigolösung versetzt, als bei dem Vorversuche verbraucht wurde, worauf man die im Messcylinder abgemessene Quantität Schwefelsäure zugiesst, welche gleich ist dem Volumen der gesammten Flüssigkeit im Kolben (nämlich Wasser + Indigolösung); nunmehr lässt man rasch aus der Bürette noch so viel Indigolösung zufliessen, dass die Flüssigkeit eben grün wird und so bleibt.

b) Es ist gut, den Versuch *a)* in der Weise zu wiederholen, dass man zu dem ursprünglichen oder verdünnten Wasser nur um $^1/_2$ Ccm. Indigolösung weniger zusetzt, als in *a)* verbraucht wurde, hierauf das dem Wasser + Indigolösung gleiche Schwefelsäurevolumen hinzufügt und nun wie in *a)* fertig titrirt. Die in diesem Versuche *b)* ermittelte Menge der Indigolösung ist der Berechnung des Salpetersäuregehaltes als die richtige zu Grunde zu legen.

Titerbestimmung der Indigolösung. Um den Werth der Indigolösung annähernd zu erfahren, wird vor Beginn der ganzen Salpetersäurebestimmung folgendermassen verfahren: 3 Ccm. der Salpeterlösung (entsprechend 0·003 Grm. Salpetersäureanhydrid) werden mit destillirtem Wasser verdünnt, diese Flüssigkeit wird im Kolben mit 50 Ccm. concentrirter Schwefelsäure versetzt und dann wird aus der Bürette Indigolösung bis zur bleibenden Grünfärbung zugesetzt. Wie schon oben erwähnt wurde, sollen 6—8 Ccm. Indigolösung 1 Milligr. Salpetersäureanhydrid entsprechen; man müsste also bei diesem Versuche 18—24 Ccm. Indigolösung verbrauchen; würde sich die Lösung zu verdünnt oder zu concentrirt erweisen, d. h. würde man mehr als 24 oder weniger als 18 Ccm. verbrauchen, so müsste im ersten Falle der Indigolösung noch Indigocarmin, im letzteren Falle Wasser zugesetzt werden und dann wäre mit 3 Ccm. Salpeterlösung neuerdings der Vorversuch auszuführen.

Mit diesem nun annähernd bekannten Wirkungswerth der Indigolösung berechnet man, wie viel von unserer Salpeterlösung der in dem Versuche *b* verbrauchten Indigolösung entspricht, man misst das Zehnfache der durch Rechnung gefundenen Menge Salpeterlösung ab und verdünnt dieselbe im Messkolben auf 250 Ccm. Diese verdünnte Salpeterlösung behandelt man nun genau so wie in *b* beschrieben und berechnet dann aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Indigolösung deren genauen Wirkungswerth.

Beispiel. Bei der ersten Prüfung der Indigolösung werden für 3 Ccm. Salpeterlösung verbraucht 18 Ccm. Indigolösung, somit entspricht 1 Ccm. Indigolösung 0·003 : 18 = 0·00017 Grm. Salpetersäureanhydrid.

Bei dem Vorversuche brauchen 25 Ccm. des unverdünnten Wassers 15 Ccm. Indigolösung, beim Versuche *a* dagegen 16·5 und bei der Wiederholung 17 Ccm. Indigolösung. Zur Titerbestimmung werden nun, da diese 17 Ccm. Indigolösung nach ihrem approximativen Werthe 17 × 0·00017 = 0·00289 Grm. Salpetersäureanhydrid entsprechen, 28·9 Ccm. Salpeterlösung auf 250 Ccm. verdünnt und davon 25 Ccm. mit 16·5 Ccm. Indigolösung ($^1/_2$ Ccm. weniger als beim Versuch *b)* und darauf mit 25 + 16·5 = 41·5 Ccm. Schwefelsäure versetzt, worauf noch 0·3 Ccm., also zusammen 16·8 Ccm. Indigolösung verbraucht werden, d. i. sehr näherungsweise so viel, als bei der Untersuchung des Wassers. Es entsprechen

demnach 16·8 Ccm. Indigolösung der in 25 Ccm. der verdünnten Salpeterlösung enthaltenen Menge Salpetersäureanhydrid [1]), nämlich 2·89 Milligr. und somit entspricht 1 Ccm. Indigolösung 0·172 Milligr. Salpetersäureanhydrid. Nun wurden für 25 Ccm. Wasser bei dem Versuche *b* 17 Ccm. Indigolösung verbraucht, daher enthält das Wasser in 25 Ccm. 2·924 Milligr., in 1 Liter 116·96 Milligr. Salpetersäureanhydrid.

Es sei noch hinzugefügt, dass die Indigolösung sich leicht zersetzt und dass man deshalb ihren Titre vor jeder Salpetersäurebestimmung frisch ermitteln muss.

Bestimmung der salpetrigen Säure.

Um die salpetrige Säure qualitativ nachzuweisen, bringt man 100 Ccm. des Wassers in ein Becherglas, setzt 1 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (1:4 Wasser), dann etwa 2 Ccm. frisch bereiteten klaren, verdünnten Stärkekleister und dann einige Tropfen Jodkaliumlösung [2]) zu. Tritt sogleich violette oder blaue Färbung der Flüssigkeit ein, so ist dadurch die Anwesenheit einer merklichen Menge von salpetriger Säure nachgewiesen, bleibt die Flüssigkeit dagegen farblos, so bedeckt man das Becherglas und stellt es an einen dunklen Ort: ist nach einer halben Stunde die Flüssigkeit noch farblos, so enthält das Wasser keine salpetrige Säure, ist sie aber nach dieser Zeit violett oder blau geworden, so sind Spuren dieser Säure vorhanden.

Die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure kann, wenn erhebliche Mengen derselben in dem Wasser enthalten sind, auf maassanalytischem Wege mit übermangansaurem Kalium vorgenommen werden.

Princip der Methode. Salpetrige Säure wird durch übermangansaures Kalium in saurer Lösung zu Salpetersäure oxydirt; versetzt man daher eine Lösung eines salpetrigsauren Salzes mit übermangansaurem Kalium im Ueberschusse, dann mit verdünnter Schwefelsäure, so wird ein Theil des übermangansauren Kaliums reducirt; wie viel das beträgt, erfährt man, indem man die zugesetzte Menge seiner Lösung misst und den Ueberschuss durch eine bekannte Lösung eines Eisenoxydulsalzes bestimmt.

Erfordernisse. 1. Eine frisch bereitete Lösung von reinem, nicht oxydirten schwefelsauren Eisenoxydulammon, welche 3·92 Grm. des krystallisirten Salzes im Liter enthält. [3]) 2. Eine dieser Eisenlösung gleichwerthige Lösung von übermangansaurem Kalium; 10 Ccm. derselben müssen, wenn sie mit

---

[1]) 250 Ccm. entsprechen 28·9 Milligr. Salpetersäureanhydrid, folglich 25 Ccm. 2·89 Milligr.

[2]) Die Jodkaliumlösung muss mit reinem destillirtem Wasser verdünnt, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Stärkekleister geprüft werden, ob sie nicht für sich allein schon Blaufärbung gibt; sie muss bei der Prüfung farblos bleiben.

[3]) Man löst die abgewogene Menge des Salzes unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure in ausgekochtem, erkalteten Wasser auf und verdünnt im Messkolben auf 1 Liter; die Lösung hält sich nicht und muss daher jedesmal frisch bereitet werden.

verdünnter Schwefelsäure angesäuert sind, genau 10 Ccm. der Eisenlösung brauchen, um eben entfärbt zu werden. 1 Ccm. dieser Lösung von übermangansaurem Kalium vermag dann 0·19 Milligramm salpetriger Säure (resp. deren Anhydrid) zu Salpetersäure zu oxydiren.

Ausführung. Man versetzt 100 Ccm. des Wassers mit einem Ueberschusse der Chamäleonlösung (also je nach dem Gehalt an salpetriger Säure mit 5, 10 bis 20 Ccm.) fügt 5 bis 10 Ccm. verdünnter reiner Schwefelsäure (1:5) hinzu, dann von der Eisenlösung aus der Bürette so viel, dass Entfärbung eintritt und endlich von der Chamäleonlösung vorsichtig bis zur blassrothen Färbung. Die Differenz zwischen der Zahl der im ganzen zugesetzten Kubikcentimeter Chamäleonlösung und jener der Eisenlösung ergibt die Kubikcentimeter des verbrauchten Chamäleons, welche man nur mit 0·19 zu multipliciren braucht, um die in 100 Ccm. des Wassers enthaltene Menge der salpetrigen Säure zu finden.

Beispiel Zu 100 Ccm. Wasser werden 15 Ccm. Chamäleonlösung, 10 Ccm. verdünnte Schwefelsäure und dann 10 Ccm. Eisenlösung zugesetzt, worauf sofort Entfärbung eintritt, auf weiteren Zusatz von 0·5 Ccm. Chamäleonlösung tritt wieder Rothfärbung ein. Es wurden demnach $15·5 - 10 = 5·5$ Ccm. Chamäleonlösung verbraucht und die in 100 Ccm. Wasser enthaltene Menge salpetriger Säure beträgt demnach $5·5 \times 0·19 = 1·045$ Milligramm.

Diese Methode der quantitativen Bestimmung gibt nur brauchbare Resultate, wenn 100 Ccm. des Wassers wenigstens 1 Milligramm oder mehr Salpetrigsäureanhydrid enthalten.

Bestimmung des Ammoniaks.

Zum qualitativen Nachweise des Ammoniaks in Wässern verwendet man am besten das Nessler'sche Reagens, dessen Bereitungsweise auf Seite 293 mitgetheilt wurde. Die natürlichen Wässer können aber mit diesem Reagens nicht direct geprüft werden, weil die in ihnen enthaltenen Kalk- und Magnesiasalze die Reaction wesentlich beeinträchtigen, man muss demnach vor dem Anstellen der Reaction Kalk und Magnesia abscheiden. Zu diesem Behufe bringt man 1/2 Liter Wasser in eine reine Flasche mit Glasstöpsel[1]), setzt 4 Ccm. einer Lösung von kohlensaurem Natron (aus 1 Theil kohlensaurem Natron und 2 Theilen Wasser bereitet) und 2 Ccm. Natronlauge (aus 1 Theil Aetznatron und 2 Theilen Wasser bereitet) zu, verstopft die Flasche, schüttelt gut um und lässt absetzen.[2]) Nach 12 bis 24 Stunden haben sich die

[1]) Da im Laboratorium auf allen Glasgegenständen Spuren von Ammonsalzen haften, so müssen die zur Prüfung mit dem empfindlichen Reagens verwendeten Gefässe vorher sorgfältigst mit destillirtem Wasser ausgespült werden.

[2]) Wenn man diese Lösungen vorräthig hat, so können sie leicht aus der Laboratoriumsluft Ammoniak angezogen haben: es ist daher nöthig, um einen Irrthum zu vermeiden, die Lösungen entweder frisch zu bereiten und dazu ausgekochtes destillirtes Wasser zu verwenden, oder die abgemessenen Mengen der vorräthigen Lösungen vor dem Gebrauche mit Wasser zu verdünnen, auszukochen, um vorhandenes Ammoniak auszutreiben und erst dann dem Wasser zuzusetzen.

Kalk- und Magnesia-Niederschläge vollkommen abgeschieden; man giesst nun etwa 100 Ccm. klar ab in ein Becherglas, stellt dasselbe auf ein Blatt weissen Papieres und setzt der Flüssigkeit 2 Ccm. von dem Nessler'schen Reagens zu, worauf man umrührt und die Flüssigkeit von oben her ansieht; färbt sich die Flüssigkeit gelb, gelbroth, oder entsteht ein gelbrother Niederschlag, so ist Ammoniak vorhanden, bleibt sie ungefärbt, so ist die Gegenwart von Ammoniak ausgeschlossen.

Handelt es sich um die quantitative Bestimmung des Ammoniaks, so kann man dasselbe entweder 1. aus einer grösseren Wassermenge durch Alkali austreiben und im Destillate maassanalytisch bestimmen oder 2. mittelst des Nessler'schen Reagens nach einem colorimetrischen Verfahren ermitteln.

Bestimmung auf maassanalytischem Wege. Eine grössere Wassermenge (je nach dem Ammoniakgehalte 1 bis 5 Liter) wird mit reiner verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in einer sorgfältig ausgewaschenen Retorte über freiem Feuer bis auf $^1/_4$ Liter verdampft.[1]) Diese concentrirte Flüssigkeit wird nach dem auf Seite 127 beschriebenen Verfahren weiter verarbeitet.

Bestimmung auf colorimetrischem Wege. Diese Methode beruht darauf, dass ein Wasser durch das Nessler'sche Reagens um so intensiver gefärbt und getrübt wird, je mehr Ammoniak es enthält. Wenn zwei Wasserproben bei ganz gleicher Behandlung durch den Zusatz gleicher Mengen von Nessler'schem Reagens gleich intensiv gefärbt werden, so enthalten sie gleich viel Ammoniak.

Indem man eine gemessene Wassermenge, die mit Nessler'schem Reagens versetzt ist, mit einer gleichfalls mit diesem Reagens versetzten sehr verdünnten Chlorammoniumlösung vergleicht, deren Ammoniakgehalt man kennt, und diese Chlorammoniumlösung so lange in ihrem Gehalt variirt, bis die Farben beider Proben gleich sind, findet man den Ammoniakgehalt des Wassers. Man bedarf demnach einer Chlorammoniumlösung von bekanntem Gehalte; zunächst macht man eine concentrirtere Lösung, welche im Liter 3·15 Grm. reines, trockenes Chlorammonium enthält, aus dieser stellt man sich die verdünntere Lösung dar, indem man 10 Ccm. mit 990 Ccm. destillirten Wassers verdünnt. Die concentrirte Lösung enthält 1 Milligramm, die verdünnte 0·01 Milligramm Ammoniak im Cubikcentimeter.

Man stellt nun zwei gleich weite und gleich hohe Cylinder aus weissem Glase auf ein Blatt weissen Papieres, füllt in den einen Cylinder 100 Ccm. des klaren, mit kohlensaurem Natron und Aetznatron ausgefällten Wassers und setzt 2 Ccm. von dem Nessler'schen Reagens zu, in den zweiten Cylinder bringt man 10 Ccm. der verdünnten Salmiaklösung, setzt 2 Ccm. Nessler'sches Reagens zu, füllt mit destillirtem Wasser bis zu 100 Ccm. auf, rührt um und vergleicht nun die Farbentöne der beiden Flüssigkeiten. Stimmen dieselben genau überein, so enthält das Wasser ebensoviel Ammoniak als die Salmiaklösung, d. h. 10mal 0·01 = 0·1 Milligramm Ammoniak in 100 Ccm.; sind die

[1]) Alle verwendeten Reagentien müssen selbstverständlich ammoniakfrei sein und alle Gefässe gut mit destillirtem Wasser gewaschen sein, um anhaftende Ammoniakspuren zu entfernen. Das Eindampfen geschieht in einer Retorte, um die umgebende, möglicherweise ammoniakhaltige Luft unschädlich zu machen.

Flüssigkeiten nicht gleich gefärbt, so hat man die Salmiaklösung von anderer Concentration herzustellen, u. zw. wenn sie durch's Nessler'sche Reagens weniger gefärbt war, als das Wasser, hat man bei dem zweiten Versuche mehr als 10 Ccm. von der verdünnten Salmiaklösung zu nehmen, im entgegengesetzten Falle weniger und es muss, wenn dieser zweite Versuch noch nicht stimmt, so lange die Concentration der Salmiaklösung variirt werden, bis Uebereinstimmung erzielt ist.

Die Grenzen des Ammoniakgehaltes, innerhalb welcher man beim Vergleichen von 2 Proben noch geringe Farbenunterschiede erkennen kann, sind 0·1 und 0·005 Milligramm Ammoniak in 100 Ccm. Flüssigkeit. Dem entsprechend müsste ein Wasser von grösserem Ammoniakgehalte als 0·1 Milligramm in 100 Ccm. entsprechend verdünnt werden, andererseits ist in einem Wasser, welches weniger als 0·005 Milligramm Ammoniak in 100 Ccm. enthält, die directe colorimetrische Bestimmung nicht ausführbar.

Bestimmung der organischen Substanzen.

Der Gehalt an organischen Stoffen variirt in den natürlichen Wässern ausserordentlich, manche enthalten so viel davon, dass sie deutlich gelb oder bräunlich gefärbt sind. Den qualitativen Nachweis organischer Stoffe in einem Wasser führt man dadurch aus, dass man etwa 100 Ccm. desselben in einem dünnwandigen Porcellanschälchen auf dem Wasserbade und möglichst vor Staub geschützt zur Trockene verdampft und den Trockenrückstand bei allmälig gesteigerter Hitze bis zum schwachen Glühen erhitzt. Ist organische Substanz vorhanden, so tritt je nach ihrer Menge in Folge der Verkohlung Bräunung oder Schwärzung vorübergehend auf.

Eine allen Anforderungen entsprechende Methode zur Bestimmung der organischen Substanzen in Wässern besitzen wir dermalen noch nicht; da diese Substanzen in saurer Lösung Uebermangansäure zu Manganoxydul reduciren, so begnügt man sich in der Regel damit, zu ermitteln, wie viel Chamäleon von einer bestimmten Wassermenge in saurer Lösung reducirt wird und drückt das erlangte Resultat so aus, dass man angibt, wie viel übermangansaures Kalium von 100 Ccm. Wasser entfärbt wird, oder wie viel Oxalsäure diesem verbrauchten Chamäleon entspricht; im letzteren Falle denkt man sich, um einen Vergleich zu ermöglichen, die organische Substanz in der Form von Oxalsäure im Wasser enthalten.

Um nach diesem Principe arbeiten zu können, bedarf man vor allem einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kalium und einer solchen von Oxalsäure. Die Oxalsäurelösung wird durch Lösen von 0·63 Grm. reiner krystallisirter Säure in der nöthigen Menge destillirten Wassers auf 1 Liter hergestellt. Die Chamäleonlösung stellt man durch Auflösen von ungefähr 0·4 Grm. krystallisirten übermangansauren Kaliums auf 1 Liter dar. Man bringt nun 20 Ccm. Oxalsäurelösung in ein Kochkölbchen, setzt 2 Ccm. verdünnte Schwefelsäure zu, erwärmt auf circa 60° C. und setzt dann aus der Glashahnbürette so lange Chamäleonlösung zu, bis die Flüssigkeit bleibend blassroth erscheint. Es soll

die Oxalsäurelösung mit der Chamäleonlösung correspondiren, d. h. bei diesem Versuche sollen von beiden gleich grosse Volumina verbraucht werden; ist die Chamäleonlösung zu concentrirt, so hat man sie entsprechend zu verdünnen. 1 Ccm. der Chamäleonlösung, welche durch 1 Ccm. der obigen Oxalsäurelösung entfärbt wird, enthält dann (da 158 Theile übermangansaures Kalium 315 Theile krystallisirter Oxalsäure oxydiren) 0·000316 Grm. übermangansaures Kalium, gibt bei der Oxydation 0·00008 Grm. Sauerstoff ab und entspricht 0·00063 Grm. Oxalsäure.

Ausführung. 100 Ccm. Wasser werden in einem Kochkolben mit 5 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte reine Schwefelsäure auf 3 Vol. Wasser) und dann aus der Glashahnbürette mit so viel Chamäleonlösung versetzt, dass die Flüssigkeit stark roth gefärbt erscheint; dann erhitzt man zum Sieden und kocht 10 Minuten lang, worauf man den Kolben vom Feuer entfernt und der Flüssigkeit aus der Bürette 10 Ccm. der Oxalsäurelösung zusetzt und hierauf wieder aus der Bürette von der Chamäleonlösung zutropft, bis bleibende schwache Röthung auftritt. Die Differenz zwischen der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Chamäleonlösung und Oxalsäurelösung entspricht der zur Oxydation der organischen Substanz verbrauchten Chamäleonmenge.

Beispiel. 100 Ccm. Wasser wurden mit 5 Ccm. verdünnter Schwefelsäure und 40 Ccm. Chamäleonlösung versetzt, darauf 10 Minuten lang gekocht, dann mit 10 Ccm. Oxalsäurelösung versetzt und nun wurden bis zum Eintritte bleibender Röthung noch 5 Ccm. Chamäleon verbraucht. Im Ganzen wurden also 45 Ccm. Chamäleon und 10 Ccm. Oxalsäure zugesetzt, also zur Oxydation der organischen Substanz 45—10 = 35 Ccm. Chamäleon verbraucht; diese entsprechen aber, wenn sie genau die oben angeführte Concentration besitzen[1]): 0·01106 Grm. übermangansaures Kalium, 0·0028 Grm. Sauerstoff und 0·02205 Grm. Oxalsäure und wir werden demnach sagen: 100 Ccm. des untersuchten Wassers enthalten 0·02205 Grm. organischer Substanz (auf Oxalsäure berechnet) und brauchen zur Oxydation derselben 0·01106 Grm. übermangansaures Kalium, resp. 0·0028 Grm. Sauerstoff.

Da auch Eisenoxydulsalze, salpetrige Säure, sowie Schwefelwasserstoff das Chamäleon reduciren, so muss man, wenn diese Stoffe in nennenswerther Menge in dem zu untersuchenden Wasser vorkommen, dieselben berücksichtigen, es entspricht dann das für ein solches Wasser verbrauchte Chamäleon nicht nur der darin enthaltenen organischen Substanz, sondern zum Theile auch den genannten reducirenden Stoffen.

Prüfung auf Eisen.

Das Eisen kann in einem Wasser in der Form von Oxydul und Oxyd enthalten sein; auf Oxydul prüft man, indem man in einem Cylinder etwa 50 Ccm. des Wassers mit wenig Salzsäure ansäuert und mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von rothem Blutlaugensalz versetzt; Gegenwart von Eisenoxydul gibt sich sofort durch Auftreten eines blauen Niederschlages von

[1]) Die Lösung der Oxalsäure, sowie jene des Chamäleons halten sich nicht lange unverändert, sie müssen daher von Zeit zu Zeit frisch bereitet werden.

Turnbulls-Blau kund. Auf Eisenoxyd prüft man das angesäuerte Wasser mit gelbem Blutlaugensalz, welches, wenn Eisenoxyd vorhanden, einen blauen Niederschlag von Berlinerblau erzeugt. Selbst bei nennenswerthem Eisengehalte treten in den Wässern nicht sofort die blauen Niederschläge auf, sondern gewöhnlich färbt sich die Flüssigkeit nur grünlich oder bläulich und erst nach stundenlangem Stehen scheiden sich die blauen Niederschläge aus.

Prüfung auf Blei, Kupfer und Zink.

Auf diese Metalle, welche aus den Röhrenleitungen, sowie aus Aufbewahrungsgefässen in das Wasser gelangen können, prüft man wie folgt:

$^1/_2$ bis 1 Liter des Wassers wird in einen Kolben gebracht, mit Salzsäure angesäuert, einige Minuten Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet, der Kolben verstopft und hingestellt. Ist Blei oder Kupfer vorhanden, so entsteht entweder sogleich ein Niederschlag oder eine braune Färbung und im letzteren Falle scheiden sich dann allmälig braune Flöckchen aus. Den Niederschlag wäscht man durch Decantation mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, spült ihn dann in ein kleines Bechergläschen, trocknet ihn darin und löst dann in wenigen Tropfen heisser verdünnter Salpetersäure auf. Die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und der Abdampfrückstand in wenigen Tropfen Wasser gelöst. Diese Lösung vertheilt man mittelst einer Capillarröhre auf mehrere Uhrgläser und prüft auf Blei: 1. mit verdünnter Schwefelsäure (weisser Niederschlag), 2. mit chromsaurem Kalium (gelber Niederschlag); ferner prüft man auf Kupfer: 1. mit Ammoniak (blaue Färbung), 2. mit gelbem Blutlaugensalz (rothbraune Färbung oder solcher Niederschlag).

In dem Filtrate vom Blei-, resp. Kupferniederschlage wäre das Zink mit Schwefelammonium nach vorausgegangener Neutralisation mit Ammoniak abzuscheiden.

Die Anforderungen, welche man an ein Wasser stellt, damit dasselbe als tadelloses Trinkwasser zu bezeichnen sei, sind folgende: Es muss farblos, vollkommen klar, geruchlos und wohlschmeckend sein; seine Temperatur soll eine erfrischende sein und im Laufe des Jahres nicht grossen Schwankungen (7—11° C.) unterliegen. Die Menge der gelösten festen Bestandtheile darf nur innerhalb enger Grenzen schwanken, der Gehalt an organischen Stoffen soll, ebenso wie der an Chloriden, Nitraten und Sulfaten möglichst gering sein. Die Härte darf 18 deutsche Härtegrade nicht übersteigen und dieselbe soll weder durch Magnesiasalze, noch durch schwefelsauren Kalk im Wesentlichen bedingt sein. Grundwasser darf von Ammoniak und salpetriger Säure auch nicht Spuren enthalten, wenn es als Trinkwasser zulässig sein soll. Für Chlor, Salpetersäure und organische Substanzen hat man bei Trinkwasser auch sogenannte Grenzwerthe aufgestellt, d. h. man hat ein Wasser noch als brauchbares Trinkwasser bezeichnet, wenn es im Liter nicht mehr als 8 Milligramm organische Substanzen und 4 Milligramm Salpetersäureanhydrid enthält und wenn 1 Liter desselben nicht mehr als 6 bis 8 Milligramm übermangansaures

Kalium entfärbt. — Diese Grenzwerthe sind aber nur von sehr relativem Werthe und finden dermalen keine grosse Beachtung mehr.

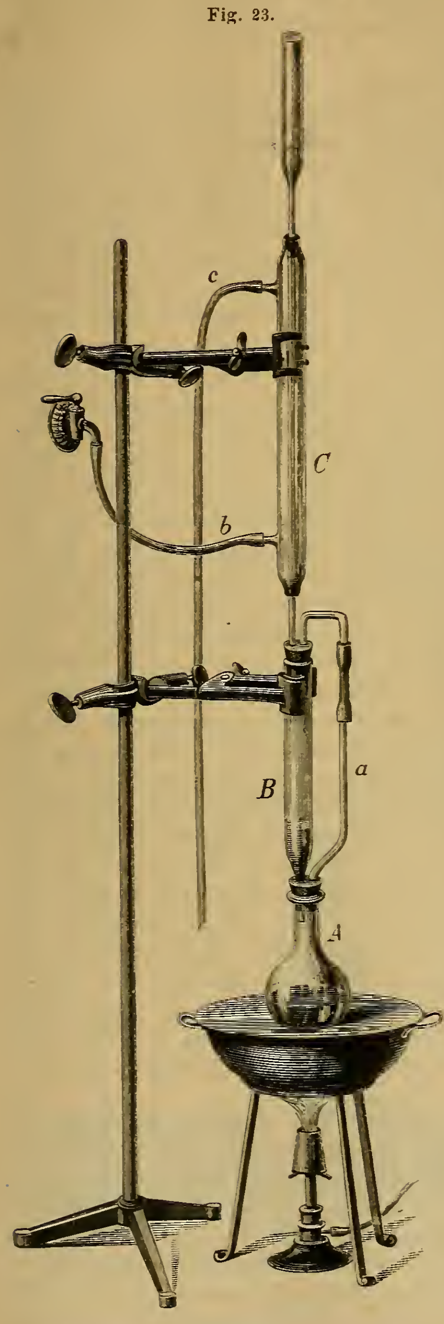
Milch.
Fettbestimmung.

Die Kenntniss des Fettgehaltes der Milch ist für die Beurtheilung dieses so wichtigen Nahrungsmittels von der grössten Bedeutung, denn das Butterfett ist der werthvollste Bestandtheil der Milch und unterliegt am häufigsten der Fälschung. Es sind im Laufe der Zeit zahlreiche Methoden zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch vorgeschlagen worden, von denen hier aber nur drei besprochen werden sollen, die sämmtlich gute Resultate liefern.

Gewichtsanalytische Methoden. I. Extraction der eingedampften Milch mit Aether. 10 Ccm. Milch werden genau abgemessen, in einer etwa 100 Ccm. fassenden Porcellanschale mit 20 Grm. von gebranntem Gyps innig gemischt und die entstandene feuchte Masse wird auf dem Wasserbade genügend ausgetrocknet. Die trockene Masse wird zerrieben, in eine Hülse aus Filtrirpapier gebracht, mit etwas Gyps nachgespült, um Verlust zu vermeiden und dann mit Aether extrahirt. Die Papierhülse fertigt man nach Soxhlet so an: Man rollt um einen cylindrischen Holzstab, dessen Durchmesser 4 Mm. geringer ist, als jener des Extractions-Cylinders, ein Stück Filtrirpapier zweimal herum, lässt über die ebene Basis des Holzcylinders ein dem Durchmesser desselben entsprechendes Stück der gebildeten Rolle hervorstehen, biegt dieses wie beim Schliessen eines Paquets um und ebnet den gebildeten Boden der Hülse durch kräftiges Aufdrücken. Der Aether filtrirt durch eine solche Papierhülse so klar, wie durch ein gewöhnliches Filter. Nach dem Einfüllen der Gypsmasse legt man etwas entfettete Baumwolle in die Hülse oben auf, um ein Herausschleudern des Pulvers durch die einfallenden Aethertropfen zu verhindern. Fig. 23 stellt einen Apparat dar, welcher zur Extraction des Fettes aus der mit Gyps eingedampften Milch dient; die Einrichtung dieses Apparates ist aus der Zeichnung leicht verständlich. *A* ist ein Kölbchen, welches zur Aufnahme der Fettlösung dient und vor der Operation getrocknet gewogen wurde, *B* ist der Extractionscylinder, unten mit einem lockeren Pfropf aus entfetteter Baumwolle versehen, auf welche die mit der Gypsmasse gefüllte Papierhülse zu stehen kommt, das Rohr *a* leitet die Aetherdämpfe von *A* nach *B*; *C* ist ein Kühlapparat, *b* und *c* sind die Zu- und Ableitungsröhren für das Kühlwasser. Wenn der Apparat zusammengestellt und gefüllt ist, giesst man etwa 100 Ccm. Aether durch das Kühlrohr in *B* und zündet unter dem Wasserbad eine kleine Flamme an, welche das Wasser auf ungefähr 70° C. erwärmt. Der Aether nimmt Fett auf und tropft allmälig nach *A*, dort verdampft er, kommt als Dampf nach *B* und in das Kühlrohr, condensirt sich dort und gelangt tropfbar flüssig wieder nach *B* und *A*. Nach zweistündiger gut geleiteter Extraction befindet sich alles Fett in *A*. Man nimmt den Apparat auseinander, erwärmt *A* auf dem Wasserbade und schliesslich im Luftbade auf 110° C., um das Fett zu trocknen und wägt. Trocknen und Wägen wird bis zur Constanz des Gewichtes fortgesetzt. Die Gewichtszunahme des Kolbens *A* entspricht der Fettmenge, welche in den 20 Ccm. der verwendeten Milch enthalten ist.

II. Ausschütteln der Milch mit Aether. 20 Ccm. Milch werden mit 1 Ccm. Kalilauge von 1·27 spec. Gew. und 80 Ccm. Aether versetzt, der bereits mit Wasser gesättigt ist. Man schüttelt wiederholt gut um und lässt die Flüssigkeit in verschlossener Flasche stehen, bis die ätherische Lösung sich klar abgeschieden hat; dann giesst man so viel als möglich von der klaren Aetherfettlösung rasch in einen Messcylinder ab (meist gelingt es, 60 Ccm. rasch und klar abzugiessen) liest das Volumen ab, bringt in ein gewogenes Bechergläschen, spült den Messcylinder mit kleinen Aetherportionen 2- bis 3mal nach, lässt dann den Aether bei gelinder Wärme verdampfen, trocknet im Luftbade bei 110° und wägt. Aus der Fettmenge, welche die abgegossene Aetherlösung lieferte, rechnet man den Fettgehalt für 80 Ccm. des Aethers und dieser entspricht den 20 Ccm. Milch, welche verwendet wurden. Die Mischung von Milch und Kalilauge nimmt so wenig Aether auf, dass eine Correction unnöthig ist. — Diese Methode rührt von Hoppe-Seyler her.

Fig. 23.



Aräometrische Methode von Soxhlet. Das Princip derselben besteht in Folgendem: Schüttelt man gemessene Mengen von Milch, Kalilauge und Aether zusammen, so löst sich das Fett vollständig im Aether und sammelt sich nach kurzem Stehen als klare Aetherfettlösung an der Oberfläche. Ein kleiner Theil des Aethers bleibt hiebei in der wässerigen Flüssigkeit gelöst, ohne jedoch Fett in Auflösung zu halten. Die gelöst bleibende Aethermenge ist unter Einhaltung einer Massregel constant: die übrige Menge bildet mit dem Milchfett eine Lösung, die um so concentrirter ist, je mehr Fett die Milch enthielt. Die Concentration dieser Aetherfettlösung, resp. deren Fettgehalt. kann durch Bestimmung

des specifischen Gewichtes ermittelt werden, u. zw. ebenso genau und sicher, wie der Alkoholgehalt wässerigen Weingeistes durch das Alkoholometer, da die Differenz zwischen dem specifischen Gewichte von Fett und Aether ebenso gross ist, wie die von Alkohol und Wasser.

Erfordernisse: 1. Der Apparat zur Dichtenbestimmung nebst drei Pipetten zum Abmessen von Milch, Kalilauge und Aether, ferner mehrere Schüttelflaschen. 2. Kalilauge vom specifischen Gewichte 1·26—1·27, welche durch Auflösen von 400 Grm. Aetzkali in $^1/_2$ Liter Wasser und Verdünnen der erkalteten Lösung auf 1 Liter erhalten wird. 3. Wasserhaltiger Aether. Man schüttelt käuflichen Aether mit 0·1 bis 0·2 Raumtheilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Male kräftig durch und giesst den Aether vom Wasser ab. 4. Gewöhnlicher Aether. 5. Ein Topf von mindestens 4 Liter Inhalt mit Wasser, welches man auf die Temperatur von 17°—18° C. zu bringen hat. Bei warmer Zimmertemperatur nimmt man 17°, bei kühler 18° als Anfangstemperatur.

Ausführung. Von der gründlich gemischten Milch, welche auf $17^1/_2$° C. (17—18°) abgekühlt, resp. erwärmt wurde, misst man mit der grossen Pipette 200 Ccm. ab, lässt dieselbe in eine der Schüttelflaschen von 300 Ccm. Inhalt auslaufen und bläst die Pipette schliesslich aus. Auf gleiche Weise misst man 10 Ccm. der Kalilauge ab, setzt sie der Milch zu, schüttelt gut um und fügt endlich noch aus der geeigneten Pipette 60 Ccm. wasserhaltigen Aethers zu, der eine Temperatur von 16·5 bis 18·5° C. (17·5° C. normal) haben soll. Nachdem die Flasche gut mittelst eines Korkes oder besser Kautschukstöpsels verschlossen wurde, schüttelt man dieselbe $^1/_2$ Minute heftig durch, setzt sie in das Gefäss mit Wasser von 17—18° C. und schüttelt $^1/_4$ Stunde lang von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Minute die Flasche ganz leicht durch, indem man jedesmal 3—4 Stösse in senkrechter Richtung macht. Nach weiterem viertelstündigen ruhigen Stehen hat sich im oberen verjüngten Theile der Flasche eine klare Schicht angesammelt. Die Ansammlung und Klärung dieser Schicht wird beschleunigt, wenn man in der letzten Zeit dem Inhalt der Flasche eine schwach drehende Bewegung verleiht. Es ist gleichgiltig, ob sich die ganze Fettlösung an der Oberfläche angesammelt hat oder nur ein Theil, wenn dieser nur genügend ist, um die Senkspindel zum Schwimmen zu bringen. Die Lösung muss vollkommen klar sein. Bei sehr fettreicher Milch ($4^1/_2$—5%) dauert die Abscheidung länger, als die angegebene Zeit, manchmal, aber ausnahmsweise 1—2 Stunden. In solchen Fällen, wie überhaupt, wenn man ein genügend grosses Wassergefäss hat, ist es zweckmässig, die wohlverschlossenen Flaschen horizontal zu legen; der Weg wird den aufsteigenden Tröpfchen dadurch bedeutend abgekürzt und die Ansammlung einer Schicht begünstigt. Nach der Aufrechtstellung der Flaschen empfiehlt es sich auch hier, die Klärung durch die angeführte drehende Bewegung zu unterstützen.

Der in Fig. 24 abgebildete Apparat dient zur Dichtebestimmung der Fettlösung. Das Stativ trägt mittelst verstellbarer Muffe einen Halter für das Kühlrohr A, an dessen Ablaufröhren sich kurze Kautschukschläuche befinden. Der Träger des Kühlrohres ist um die wagrechte Axe drehbar, so dass das genannte Rohr in horizontale Lage gebracht werden kann. Centrisch in dem Kühlrohr befestigt ist ein Glasrohr B, welches um 2 Millimeter weiter ist als der Schwimmkörper des Aräometers, zu dessen Aufnahme es bestimmt ist. Um ein Verschliessen des unteren Theiles durch das Aräometer oder ein

Festklemmen des letzteren zu verhindern, sind an dem unteren Ende drei nach

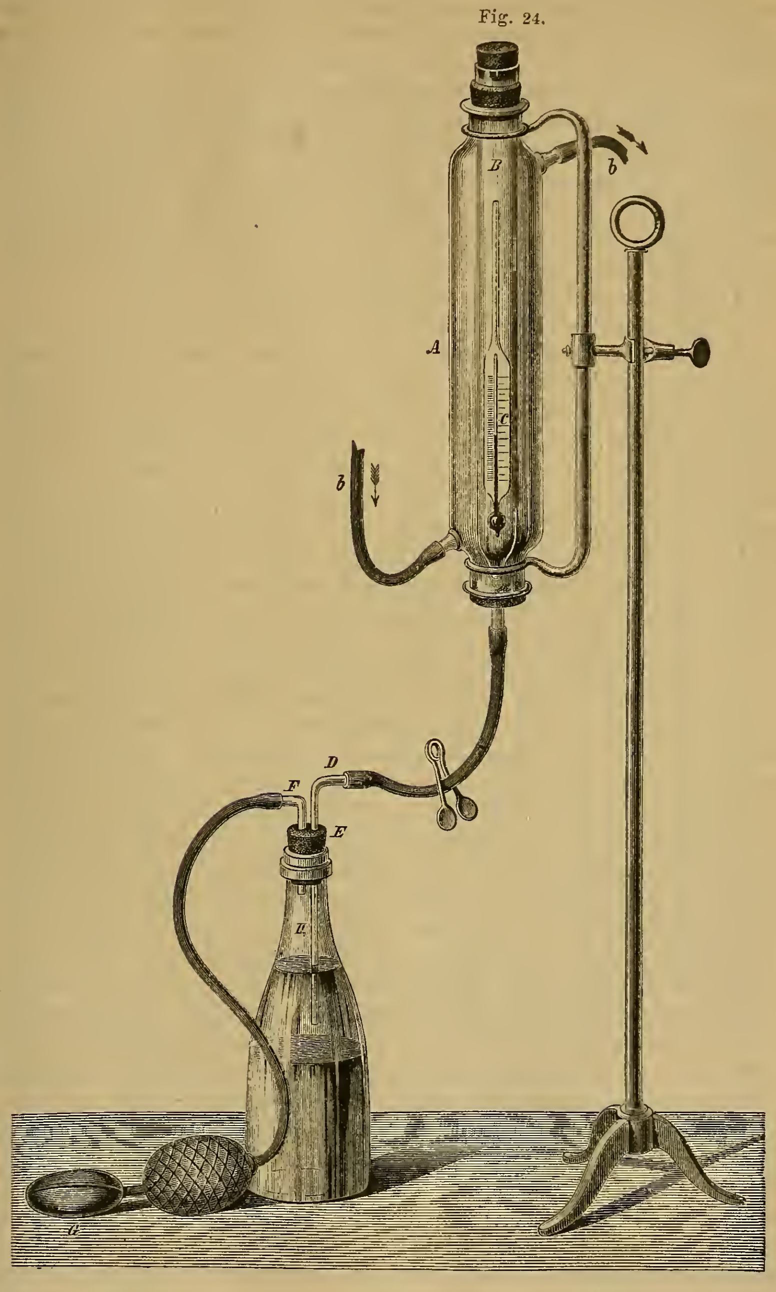


Fig. 24.

innen gerichtete Spitzen angebracht. Das obere offene Ende ist mittelst eines Korkes zu verschliessen.

Das Aräometer *C* trägt auf der Scala des Stengels die Grade 66 bis 43, welche den specifischen Gewichten 0·766 bis 0·743 bei $17^1/_2{}^0$ C. entsprechen; die ganzen Grade sind durch einen feineren und kleineren Strich in halbe getheilt.

Im Schwimmkörper des Aräometers befindet sich ein in $^1/_5$-Grade nach Celsius getheiltes Thermometer, welches noch $^1/_{10}{}^0$ abzulesen gestattet. An die verengte Verlängerung des Rohres *B*, welches aus dem untersten Ende des Kühlrohres *A* herausragt, ist mittelst eines kurzen Kautschukschlauches ein knieförmig gebogenes Glasrohr *D* befestigt, welches durch die eine Bohrung eines konischen Korkstöpsel *E* geht; durch die andere Bohrung des letzteren geht gleichfalls ein Knierohr *F* mit kürzerem senkrechten Schenkel. Der Kautschukschlauch kann durch einen Quetschhahn zugeklemmt werden.

Der Apparat wird in folgender Weise benützt: Man taucht den Kautschukschlauch des unteren Ablaufrohres von *B* in das Gefäss mit Wasser, saugt am oberen Schlauch, bis der Raum zwischen *A* und *B* sich mit Wasser gefüllt hat und verschliesst dann, indem man beide Schlauchenden durch ein Glasröhrchen vereinigt. Man entfernt nun den Stöpsel der Schüttelflasche, steckt an dessen Stelle den Kork *E* in die Mündung und schiebt den langen Schenkel *H* des Knierohres so weit herunter, dass dessen Ende bis nahe an die untere Grenze der Aetherfettschicht eintaucht, wie es in der Fig. 24 dargestellt ist. Nachdem man den kleinen Kautschukblasebalg an das kurze Knierohr *F* gesteckt und den Kork in der Röhre *B* gelüftet hat, öffnet man den Quetschhahn und drückt möglichst sanft den Kautschukballon *G*. Die klare Fettlösung steigt nun in *B* auf und hebt das Aräometer; wenn letzteres schwimmt, schliesst man den Quetschhahn und befestigt den Kork in *B*, um Verdunstung des Aethers zu hindern. Man wartet 1—2 Minuten, bis Temperaturausgleichung stattgefunden hat und liest dann den Stand der Scala ab, nachdem man die Spindel möglichst in die Mitte der Flüssigkeit gebracht hat, was durch Neigen des Rohres *A* am beweglichen Halter und durch Drehen an der Schraube des Stativfusses leicht gelingt. Es wird jene Stelle der Scala abgelesen, welche mit dem mittleren Theile der vertieft gekrümmten unteren Linie der Flüssigkeitsoberfläche zusammenfällt. Auf diese Weise lassen sich leicht Fünftel der halben Grade, also Zehntelgrade, d. i. Einheiten der vierten Decimalstelle, ablesen. Da das specifische Gewicht durch höhere Temperatur verringert, durch niedrigere erhöht wird, so muss die Temperatur bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Aetherfettlösung berücksichtigt werden. Man liest deshalb kurz vor oder nach der Aräometerablesung die Temperatur der Flüssigkeit an den Thermometer im Schwimmkörper auf $^1/_{10}{}^0$ C. genau ab. War die Temperatur genau 17·5° C., so ist die Angabe des Aräometers ohne weiters richtig, im anderen Falle hat man das abgelesene specifische Gewicht auf das richtige bei 17·5° C. zu reduciren, was sehr einfach ist. Man zählt für jeden Grad Celsius, den das Thermometer mehr zeigt als 17·5° C., einen Grad zum abgelesenen Aräometerstand hinzu und zieht für jeden Grad Celsius, den es weniger als 17·5° C. zeigt, einen Grad von der Aräometerangabe ab. Die Temperatur des Kühlwassers darf zwischen 16·5° und 18·5° C. schwanken. Aus dem für 17·5° C. gefundenen specifischen Gewichte ergibt sich der Fettgehalt direct in Gewichtsprocenten aus der folgenden Tabelle:

Tabelle,

angebend den Fettgehalt der Milch in Gewichtsprocenten nach dem specifischen Gewicht der Aetherfettlösung bei 17·5° C.[1])

Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %
43	2·07	**47**	2·52	**51**	3·00	**55**	3.49	**59**	4·03	**63**	4·63
43·1	2·08	47·1	2·54	51·1	3·01	55·1	3·51	59·1	4·04	63·1	4·64
43·2	2·09	47·2	2·55	51·2	3·03	55·2	3·52	59·2	4·06	63·2	4·66
43·3	2·10	47·3	2·56	51·3	3·04	55·3	3·53	59·3	4·07	63·3	4·67
43·4	2·11	47·4	2·57	51·4	3·05	55·4	3·55	59·4	4·09	63·4	4·69
43·5	2·12	47·5	2·58	51·5	3·06	55·5	3·56	59·5	4·11	63·5	4·70
43·6	2·13	47·6	2·60	51·6	3·08	55·6	3·57	59·6	4·12	63·6	4·71
43·7	2·14	47·7	2·61	51·7	3·09	55·7	3·59	59·7	4·14	63·7	4·73
43·8	2·16	47·8	2·62	51·8	3·10	55·8	3·60	59·8	4·15	63·8	4·75
43·9	2·17	47·9	2·63	51·9	3·11	55·9	3·61	59·9	4·16	63·9	4·77
44	2·18	**48**	2·64	**52**	3·12	**56**	3·63	**60**	4·18	**64**	4·79
44·1	2·19	48·1	2·66	52·1	3·14	56·1	3·64	60·1	4·19	64·1	4·80
44·2	2·20	48·2	2·67	52·2	3·15	56·2	3·65	60·2	4·20	64·2	4·82
44·3	2·22	48·3	2·68	52·3	3·16	56·3	3·67	60·3	4·21	64·3	4·84
44·4	2·23	48·4	2·70	52·4	3·17	56·4	3·68	60·4	4·23	64·4	4·85
44·5	2·24	48·5	2·71	52·5	3·18	56·5	3·69	60·5	4·24	64·5	4·87
44·6	2·25	48·6	2·72	52·6	3·20	56·6	3·71	60·6	4·26	64·6	4·88
44·7	2·26	48·7	2·73	52·7	3·21	56·7	3·72	60·7	4·27	64·7	4·90
44·8	2·27	48·8	2·74	52·8	3·22	56·8	3·73	60·8	4·29	64·8	4·92
44·9	2·28	48·9	2·75	52·9	3·23	56·9	3·74	60·9	4·30	64·9	4·93
45	2·30	**49**	2·76	**53**	3·25	**57**	3·75	**61**	4·32	**65**	4·95
45·1	2·31	49·1	2·77	53·1	3·26	57·1	3·76	61·1	4·33	65·1	4·97
45·2	2·32	49·2	2·78	53·2	3·27	57·2	3·78	61·2	4·35	65·2	4·98
45·3	2·33	49·3	2·79	53·3	3·28	57·3	3·80	61·3	4·36	65·3	5·00
45·4	2·34	49·4	2·80	53·4	3·29	57·4	3·81	61·4	4·37	65·4	5·02
45·5	2·35	49·5	2·81	53·5	3·30	57·5	3·82	61·5	4·39	65·5	5·04
45·6	2·36	49·6	2·83	53·6	3·31	57·6	3·84	61·6	4·40	65·6	5·05
45·7	2·37	49·7	2·84	53·7	3·33	57·7	3·85	61·7	4·42	65·7	5·07
45·8	2·38	49·8	2·86	53·8	3·34	57·8	3·87	61·8	4·44	65·8	5·09
45·9	2·39	49·9	2·87	53·9	3·35	57·9	3·88	61·9	4·46	65·9	5·11
46	2·40	**50**	2·88	**54**	3·37	**58**	3·90	**62**	4·47	**66**	5·12
46·1	2·42	50·1	2·90	54·1	3·38	58·1	3·91	62·1	4·48		
46·2	2·43	50·2	2·91	54·2	3·39	58·2	3·92	62·2	4·50		
46·3	2·44	50·3	2·92	54·3	3·40	58·3	3·93	62·3	4·52		
46·4	2·45	50·4	2·93	54·4	3·41	58·4	3·95	62·4	4·53		
46·5	2·46	50·5	2·94	54·5	3·43	58·5	3·96	62·5	4·55		
46·6	2·47	50·6	2·96	54·6	3·45	58·6	3·98	62·6	4·56		
46·7	2·49	50·7	2·97	54·7	3·46	58·7	3·99	62·7	4·58		
46·8	2·50	50·8	2·98	54·8	3·47	58·8	4·01	62·8	4·59		
46·9	2·51	50·9	2·99	54·9	3·48	58·9	4·02	62·9	4·61		

[1]) Anstatt der vollständigen Zahlen für das specifische Gewicht sind entsprechend den Angaben der Spindel-Scala nur die 2. 3. und 4. Decimalstelle hier angeführt und entspricht z. B. die Zahl 43·0 dem specifischen Gewicht 0·7430.

Um nach Beendigung einer Untersuchung den Apparat für die folgende Bestimmung in Stand zu setzen, lüftet man den Kork der Schüttelflasche und lässt die Fettlösung in dieselbe zurückfliessen. Hierauf füllt man das Rohr *B* mit gewöhnlichem Aether zweckmässig mittelst der dem Apparate beigegebenen Spritzflasche und lässt auch diesen abfliessen. Knierohr, Schlauch, Rohr *B* und Aräometer werden nun vollständig ausgetrocknet, dadurch, dass man mittelst des Kautschukblasebalges, den man nun an den langen Schenkel *H* befestigt hat, einen kräftigen Luftstrom durch den Apparat treibt. Dabei neigt man, um ein Anlegen des Schwimmkörpers an das Innenrohr unschädlich zu machen, das Rohr *A* mit dem drehbaren Träger vor- und rückwärts, dreht *A* auch einmal in den Ringen um seine Längsaxe und bekommt so den Apparat rasch rein und trocken.

Diese Methode ist sehr expeditiv und liefert bei einiger Uebung und richtiger Handhabung ausgezeichnete Resultate. Der Apparat ist sammt allen zur Bestimmung gehörigen Utensilien in ausgezeichneter Ausführung bei dem Mechaniker Johannes Greiner in München zu haben.

Prüfung auf Stärke, Kreide, Gyps, Salicylsäure, Benzoësäure, Borax.

Stärke, Weizenmehl, Gyps, Kreide sind schon öfter in der Milch gefunden worden, ihr Zusatz soll die Milch consistenter machen. Salicylsäure, Benzoësäure, Borsäure werden in neuerer Zeit häufig der Milch zugesetzt, um sie vor dem Verderben zu schützen. Der Nachweis aller dieser Substanzen bietet keine Schwierigkeit.

Nachweis von Stärke. Eine Probe der Milch mit Jodjodkaliumlösung versetzt, färbt sich bei Anwesenheit von Stärke intensiv blau.

Nachweis von Kreide und Gyps. Bleibt die Milch in einem hohen Glascylinder länger ruhig stehen, so setzen sich diese Substanzen ab; man kann die Milch davon abgiessen, den Bodensatz durch Decantation einigemale mit Wasser waschen und dann nach den Regeln der qualitativen Analyse untersuchen.

Nachweis von Salicylsäure. 100—200 Ccm. Milch werden in gelinder Wärme mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis Gerinnung eintritt; dann wird das Coagulum abfiltrirt, das Filtrat auf die Hälfte eingedampft und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wird in einem flachen Schälchen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdampft und der Rückstand mit einigen Tropfen neutraler Eisenchloridlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Salicylsäure entsteht alsbald eine violette Färbung.

Nachweis der Benzoësäure. Nach Meissl verfährt man folgendermassen: $^1/_4$—$^1/_2$ Liter Milch werden mit einigen Tropfen Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht, bis auf ein Viertel abgedampft, mit gebranntem Gyps zu einem Brei angerührt und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Von condensirter Milch werden 100—150 Grm. direct mit einigen Tropfen Barytwasser und mit

Gyps versetzt. Die trockene Masse wird gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und drei- bis viermal mit kaltem 50%igen Weingeist ausgeschüttelt, wodurch Benzoësäure in Lösung geht, vom Fett aber höchstens Spuren aufgenommen werden; die sauren Flüssigkeiten werden filtrirt, mit Barytwasser neutralisirt und auf ein kleines Volumen abgedampft; die concentrirte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, der die Benzoësäure aufnimmt. Man lässt die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem Schälchen verdampfen und prüft den Rückstand auf Benzoësäure (siehe Seite 49).

Nachweis der Borsäure. Bei einiger Uebung lassen sich nennenswerthe Mengen von Borsäure in der Asche der Milch mit Hilfe der Flammenreaction nachweisen. Man verdampft 50—100 Ccm. Milch und äschert den Rückstand in einem Porcellantiegel ein, die Asche prüft man dann so, wie auf Seite 38 angegeben ist.

Meissl empfiehlt folgendes Verfahren: 100 Ccm. Milch werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht, eingedampft und in einem Tiegel verascht. Die Asche wird in der eben zureichenden Menge concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Die trockene Masse wird mit stark verdünnter Salzsäure befeuchtet, dann mit Curcumatinctur durchtränkt und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Bei Gegenwart von selbst sehr geringen Spuren Borsäure ist die trockene Masse deutlich zinnober- bis kirschroth. Concentrirte Salzsäure färbt zwar Curcumatinctur auch kirschroth, aber die Färbung verschwindet sofort beim Verdünnen mit Wasser und geht beim Eintrocknen in Braun über.

Mehl.

Bei der Untersuchung der käuflichen Mehlsorten nimmt die mikroskopische Prüfung den ersten Rang ein; die chemische Prüfung ergänzt die erstere und erstreckt sich zumeist nur auf die Ermittelung des Wassergehaltes und mineralischer Beimengungen, wie Sand, Gyps, Kreide, Porcellanthon, Schwerspath, sowie auf den Nachweis von Mutterkorn, Kornraden, Taumellolch und Wicken.

Den Gehalt an Wasser findet man, indem man 3–5 Grm. Mehl in einem gewogenen Porcellantiegel genau abwägt und dann in einem Trockenkasten bei 100° bis 105° C. bis zum constanten Gewichte trocknet. Der Gewichtsverlust beim Trocknen repräsentirt den Wassergehalt des Mehles; derselbe übersteigt bei tadellosem Mehle niemals 15%.

Den Gehalt an mineralischen Bestandtheilen, respective Beimengungen, erfährt man durch das Einäschern einer gewogenen Mehlportion und Wägen der Aschenmenge. 5 Grm. Mehl werden in einem tarirten Porcellantiegel genau abgewogen und dann Anfangs gelinde, später stärker, u. zw. stets bei unbedecktem Tiegel, erhitzt, bis alle Kohle verbrannt ist und die Asche rein zurückbleibt. Nach dem Erkalten wird gewogen. Die Aschenmenge eines tadellosen Mehles beträgt nicht über 2%, wobei schon die bei der Bereitung hinzukommenden mineralischen Stoffe eingerechnet sind. Eine qualitative Analyse der Asche wird über die Natur der Beimengung Aufschluss geben.

Man kann die Abscheidung mineralischer Beimengungen aus dem Mehl auch noch anders bewerkstelligen: 5 Grm. getrocknetes Mehl werden mit 30 Ccm. Chloroform in einem schmalen hohen Cylinder tüchtig geschüttelt, dann setzt man 30 Tropfen Wasser zu, schüttelt abermals und lässt hierauf ruhig stehen. Das Mehl steigt allmälig empor, während sich die mineralischen Stoffe zu Boden setzen. Durch Abgiessen gewinnt man diese mineralischen Stoffe und kann sie direct der qualitativen Analyse unterziehen.

Zum Nachweis von Unkrautsamen und Mutterkorn verfährt man zweckmässig nach Prof. A. Vogl folgendermassen: 2 Grm. Mehl werden mit 10 Ccm. 70%igen Weingeist, der 5% Salzsäure enthält, in einer Eprouvette tüchtig geschüttelt, worauf man die Mischung ruhig stehen lässt. Hat man reines Weizen- oder Roggenmehl vor sich, so bleibt sowohl dieses, als die darüber stehende Flüssigkeit farblos, nur bei grobem Mehl färbt sich die Flüssigkeit gelblich; Gerstenmehl, Hafermehl, Erbsen- und Maismehl liefern eine blassgelbe Flüssigkeit, bei Gegenwart von Kornraden und Taumellolch wird sie tief orangegelb, bei Anwesenheit von Wickenmehl schön purpurroth, durch Mutterkorn blutroth.

Die chemische Untersuchung auf diese genannten Beimengungen anderer Mehlsorten genügt allein nicht, sie kann nur dazu dienen, die mikroskopische Untersuchung, welche die bei weitem wichtigere ist, zu bestätigen und zu ergänzen.

Brod.

Die chemische Untersuchung der aus Roggen- oder Weizenmehl hergestellten Brodsorten erstreckt sich in der Regel nur auf die Bestimmung des Wasser- und Aschengehaltes und auf Beimengungen von Alaun, Kupfervitriol und Zinkvitriol, welche letzteren bisweilen verdorbenem Mehle vor der Brodbereitung zugesetzt werden.

Den Wassergehalt ermittelt man durch Trocknen eines gewogenen Brodstückes bei 100° bis 105° C. bis zum constanten Gewichte und den Aschengehalt durch Einäschern eines gewogenen Brodstückes und Wägen der Asche. Tadelloses Brot enthält im frischen Zustande bis 50%, später 30—40% Wasser, Roggenbrod enthält höchstens 3%, Weizenbrod 2·5% Asche.

Kupfer, Zink und Aluminum sind in der Asche durch die geeigneten Reactionen leicht nachzuweisen. Alaun lässt sich übrigens nach Horsley leicht in dem Brode direct nachweisen, wie folgt: Man bereitet sich durch Digeriren von 1 Grm. Campecheholz mit 20 Grm. Holzgeist eine Tinctur; von dieser werden 10 Ccm. mit 150 Ccm. Wasser und 10 Ccm. einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammon gemischt, und das zu untersuchende Brod wird in diese Mischung eingetaucht und 6 Minuten darin gelassen, worauf man es an der Luft trocknen lässt. Bei Anwesenheit von Alaun wird das Brod nach zwei bis drei Stunden blau, reines, alaunfreies Brod wird braun.

Wein.

In den letzten Decennien hat die Erzeugung von sogenannten Kunstweinen, sowie die Fälschung der Weine durch Zusätze, welche häufig genug gesundheitsschädlich sind, grosse Dimensionen angenommen. Dem entsprechend wurden auch die analytischen

Methoden zur Untersuchung des Weines, zum Nachweis stattgefundener Fälschungen wesentlich vervollkommnet. Dagegen haben sich die Weinfälscher die Fortschritte der Chemie so zu Nutzen gemacht, dass es in sehr vielen Fällen nur einem erfahrenen Weinchemiker nach umständlichen Untersuchungen möglich ist, einen Wein als gefälscht zu erklären, während in manchen Fällen auch diese Möglichkeit entfällt.

Es existirt eine ziemlich umfassende Literatur, welche die Methoden der Weinuntersuchung behandelt, ich will aus derselben zunächst nur die Abhandlungen von Dr. B. Haas [1]) und von O. Dietzsch [2]) als sehr empfehlenswerth herausheben. Hier sollen nur die groben, leicht erkennbaren Fälschungen des Weines behandelt werden.

Nachweis der schwefligen Säure.

Man destillirt in einem kleinen gläsernen Destillirapparate von 50 Ccm. Wein etwa 2 Ccm. ab; ist schweflige Säure in dem Wein enthalten, so ist sie in das Destillat übergegangen und findet sich in demselben. Ein Theil des Destillates wird mit einigen Tropfen einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Wenn auch nur Spuren von schwefliger Säure zugegen sind, so wird die Flüssigkeit opalisirend, bei erheblichen Mengen entsteht ein weisser Niederschlag von schwefligsaurem Silber, der sich auf Zusatz von Salpetersäure löst. Einer anderen Portion des Destillates setzt man tropfenweise eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali zu; sie wird bei Anwesenheit von schwefliger Säure entfärbt. Zu einer dritten Probe setzt man etwas Jodstärke (aus verdünntem Stärkekleister und wenigen Tropfen Jodtinctur bereitet). Die blaue Färbung verschwindet bei Gegenwart von schwefliger Säure sofort.

Eine sehr einfache Methode zum Nachweis der schwefligen Säure besteht in der Reduction derselben zu Schwefelwasserstoff, der sehr leicht durch Bleisalze erkannt wird. Man füllt einen schmalen, etwa 15—20 Cm. hohen Glascylinder ungefähr zur Hälfte mit dem zu prüfenden Weine, setzt etwa 1 Grm. Zinkstaub und einige Cubikcentimeter verdünnter Salzsäure zu und hängt in dem oberen Theile des Cylinders einen mit Bleizuckerlösung getränkten Streifen von Filtrirpapier auf. Ist schweflige Säure vorhanden, so wird dieselbe zu Schwefelwasserstoff reducirt, welcher aus der Flüssigkeit zum Theile entweicht, und sobald er mit dem Bleizuckerpapiere zusammenkommt, dasselbe bräunt oder schwärzt. Durch einen Parallelversuch, den man mit dem Zinkstaub, mit verdünnter Salzsäure und destillirtem Wasser in ganz gleicher Weise anstellt, muss man sich von der Reinheit der verwendeten Reagentien überzeugen, weil der Zinkstaub bisweilen Schwefelzink enthält und dann mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

---

[1]) Mittheilungen der k. k. chem. physiolog. Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg, Heft 1, 1882.

[2]) Die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke, deren Verunreinigungen und Verfälschungen von Oscar Dietzsch. Zürich, Verlag von Orell Füssli und Co. 1884.

Nachweis der Salicylsäure.

In Weinen, welche keine Gerbsäure oder doch nur geringe Spuren derselben enthalten, gelingt der Nachweis der Salicylsäure einfach in der Weise, dass man den Wein im Schüttelkölbchen mit Aether ausschüttelt, welcher letztere die Salicylsäure aufnimmt, die ätherische Lösung in einem Schälchen verdampft und den Abdampfrückstand mit einigen Tropfen Wasser und etwas Eisenchloridlösung versetzt; bei Anwesenheit von Salicylsäure tritt violette Färbung auf. Ist jedoch eine grössere Menge Gerbsäure vorhanden, wie in den meisten Rothweinen und auch in manchen Weissweinen, so wird bei diesem Verfahren die Salicylsäurereaction durch die Gerbsäurereaction verdeckt und man verfährt dann in folgender Weise: 50 Ccm. Wein werden mit eben so viel Schwefelkohlenstoff im Schüttelkölbchen tüchtig durchgeschüttelt, man lässt absetzen und filtrirt, wenn die Trennung der beiden Flüssigkeiten nicht gut von statten geht, die untere Schichte durch ein trockenes Filter. Die Schwefelkohlenstofflösung, welche, wenn Salicylsäure vorhanden, diese aufgenommen hat, schüttelt man nun in einer Eprouvette tüchtig mit 1 Ccm. verdünnter neutraler Eisenchloridlösung, wobei, wenn Salicylsäure zugegen ist, Violettfärbung auftritt.

Nachweis des Fuchsins.

Zum Nachweise des Fuchsins und anderer Rosanilinverbindungen wird jetzt fast allgemein nach dem Vorschlage von Wartha vorgegangen:

I. Magnesiaprobe. 20 Ccm. Wein werden in einer Eprouvette mit gebrannter Magnesia im Ueberschusse versetzt und gut umgeschüttelt, dann fügt man ungefähr 1 Ccm. einer Mischung von gleichen Theilen Amylalkohol und Aether zu, schüttelt abermals tüchtig um und lässt dann ruhig stehen. Wenn nur 1 Milligramm Fuchsin in 1 Liter des Weines vorhanden ist, so färbt sich die obenaufschwimmende Schichte der Amylalkohol-Aethermischung rosenroth.

II. Die Bleiessigprobe. 20 Ccm. Wein werden mit 10 Ccm. Bleiessig versetzt, geschüttelt und darauf in eine trockene Eprouvette filtrirt. Wenn nennenswerthe Mengen Fuchsin vorhanden sind, erscheint das Filtrat rosenroth gefärbt. Man schüttelt nunmehr das Filtrat, ob es gefärbt ist oder nicht, in jedem Falle mit 1 Ccm. der Mischung aus gleichen Theilen Aether und Amylalkohol und lässt dann ruhig stehen. Die Amylakoholschichte, welche sich oben abscheidet, erscheint bei Anwesenheit minimaler Spuren von Fuchsin roth gefärbt.

III. Die Aetherprobe. Wenn bei den Proben I und II ein grösserer Fuchsingehalt sich gezeigt hat, so ist der Wein für die Aetherprobe direct zu verwenden, im entgegengesetzten Falle aber, wenn nämlich nur schwache Fuchsinreaction eingetreten ist, verdampft man rasch über einer kleinen Flamme in einem Porcellanschälchen 150 bis 200 Ccm. Wein auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens, füllt die noch warme concentrirte Flüssigkeit in ein Schüttelkölbchen, versetzt mit überschüssigem Ammoniak, dann mit 30—40 Ccm. Aether, verschliesst das Schüttelkölbchen und schüttelt tüchtig durch, worauf man durch ruhiges Stehenlassen die Trennung beider Flüssigkeitsschichten bewirkt. Die ätherische Lösung wird durch ein trockenes Filter in eine reine Porcellanschale filtrirt und in das Filtrat werden zwei Fäden von weissem Schafwollgarn oder von Stickwolle gelegt, dann stellt man die Schale an einen warmen Ort und lässt dort den Aether verdampfen. War der verwendete Wein fuchsinhaltig, so

färbt sich die Wolle alsbald roth, auch an den Rändern des Filters und in der Schale tritt Rothfärbung auf. Von den rothgefärbten Fäden bewahrt man den einen für etwaige Nachprüfung auf, den zweiten zerschneidet man in zwei Hälften und befeuchtet die eine Hälfte mit starker Salzsäure, die andere mit Ammoniak; war die Färbung durch Fuchsin bedingt, so werden beide Fäden gelblich, war sie durch Anilinviolett bedingt, so findet dieser Farbenübergang unter Auftreten von Grün statt. — Wenn die Rothfärbung der Wolle von Orseille oder Persio herrührt, so wird der Farbstoff durch Salzsäure ausgezogen und diese färbt sich dann roth, durch Ammoniak wird der rothe Wollfaden purpurviolett gefärbt.

Wenn man die ätherische Lösung, welche bei Gegenwart von Fuchsin in dem untersuchten Weine freies Rosanilin enthält, in eine Eprouvette bringt, 2—3 Ccm. Wasser und einige Tropfen Essigsäure zusetzt und dann tüchtig schüttelt, so entsteht essigsaures Rosanilin (Fuchsin), welches vom Wasser aufgelöst wird, in Folge dessen färbt sich dann die wässerige Flüssigkeitsschichte roth; diese rothe Lösung zeigt vor dem Spectralapparat ein charakteristisches Absorptionsspectrum, nämlich einen breiten, nicht scharf begrenzten Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E*, näher an *E*. Auch die Lösung des Fuchsins in Amylalkohol zeigt einen solchen Streifen, der jedoch etwas näher an dem Roth liegt.

Statt des Fuchsins wird jetzt dem Weine häufig rosanilinsulfonsaures Natron zugesetzt; die Lösung desselben in Wasser bei Gegenwart organischer Säuren ist kirschroth, ohne Stich in's Violette, sie wird durch Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur nicht entfärbt, durch Ammoniak gelb. Mit rosanilinsulfonsaurem Natron gefärbte Wolle wird durch Salzsäure nicht entfärbt; Amylalkohol, mit der sauren Lösung geschüttelt, färbt sich roth, die Lösung zeigt das Fuchsinspectrum, war die Lösung ammoniakalisch, so färbt sich der Amylalkohol nicht. Durch Bleiessig wird das rosanilinsulfonsaure Natron nicht gefällt.

Prüfung auf Blei.

Eine absichtliche Verfälschung des Weins durch Zusatz von Bleisalzen (Bleizucker), wie sie in früherer Zeit öfter vorgekommen sein soll, dürfte sich wohl heut zu Tage nicht mehr ereignen, dagegen könnte Blei in einen Wein zufällig gelangen, z. B. von dem zum Reinigen der Gefässe häufig angewendeten Schrott.

Durch Schwefelwasserstoff lässt sich das Blei aus dem Wein direct abscheiden; man versetzt also 100—500 Ccm. Wein mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser, lässt einige Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag, wenn ein solcher entstanden, ab, wäscht ihn mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und prüft ihn am zweckmässigsten vor dem Löthrohre oder mit Hilfe der Flammenreactionen auf Blei.

Bier.

Von fremden Substanzen, welche dem Biere theils zu dessen Conservirung, theils um Hopfen zu ersparen, zugesetzt werden, kommen vor Allem in Betracht: Salicylsäure, schwefligsaure Salze, (saurer schwefligsaurer Kalk), Pikrinsäure, Strychnin, Pikrotoxin.

Prüfung auf Salicylsäure und schweflige Säure.

Salicylsäure und schweflige Säure werden durch dieselben Methoden nachgewiesen, welche bei der Untersuchung des Weines (Seite 381 und 382) angegeben wurden. Um aus dem Biere die schweflige Säure abzuscheiden, wird dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann destillirt.

Prüfung auf Pikrinsäure.

Man verfährt zweckmässig nach Fleck in folgender Weise: $^1/_2$ Liter des Bieres wird auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdampft, der Syrup mit dem zehnfachen Volumen absoluten Alkohols versetzt und die Flüssigkeit filtrirt; das Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Abdampfrückstand einigemale mit Wasser ausgekocht, die erhaltenen filtrirten Flüssigkeiten werden wieder eingedampft und der Trockenrückstand mit Aether extrahirt, welcher die Pikrinsäure löst und sie nach dem Verdunsten in gelben Blättchen oder Nadeln krystallisirt zurücklässt. Die so dargestellte Pikrinsäure löst man nun in Wasser und macht mit der Lösung folgende zwei Proben: 1. Man taucht Fäden von Schafwolle oder Seide ein; dieselben färben sich in der Pikrinsäurelösung intensiv gelb und die Farbe ist durch Wasser nicht wegzuwaschen. 2. Man setzt der Lösung etwas Cyankalium zu und erwärmt; es tritt eine blutrothe Färbung auf, indem Isopurpursäure entsteht.

Prüfung auf Strychnin und Pikrotoxin.

Nach Dragendorff verfährt man zur Abscheidung dieser Körper, die aus den bei der Bierbereitung bisweilen zugesetzten Kokkelskörnern und Brechnüssen in das Bier gelangen, wie folgt: Ungefähr 2 Liter Bier werden auf dem Wasserbade bis auf die Hälfte verdampft, die noch heisse Flüssigkeit wird mit Bleiessig und etwas Ammoniak vollständig ausgefällt und darauf rasch filtrirt, der Niederschlag wird nicht ausgewaschen. Aus dem Filtrate wird durch verdünnte Schwefelsäure das überschüssig zugesetzte Blei gefällt und die Flüssigkeit wird von dem schwefelsauren Blei abfiltrirt.

Da durch Bleiessig und Ammoniak die Hopfenbestandtheile vollständig gefällt werden, so darf dieses Filtrat, wenn das Bier rein war, nicht mehr bitter schmecken. Das Filtrat wird nun mit Ammoniak so lange versetzt, bis Methylviolett dadurch nicht mehr blau gefärbt wird, dann ist alle Schwefelsäure und auch wohl ein Theil der Essigsäure neutralisirt; nunmehr verdampft man auf dem Wasserbade bis zu einem Volumen von $^1/_4$ Liter, setzt 1 Liter absoluten Alkohol zu, um Dextrin und andere Stoffe zu fällen, stellt in einer verstopften Flasche 24 Stunden lang an einen kühlen Ort und filtrirt dann. Von dem Filtrate wird der Alkohol abdestillirt und die rückständige, wässerige sauer reagirende Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Chloroform wiederholt ausgeschüttelt, die Chloroformlösung wird, wenn sie sich nicht klar abscheidet, durch ein trockenes Filter filtrirt, das Chloroform wird abdestillirt und der Destillationsrückstand wird dann in der auf Seite 332 beschriebenen Weise gereinigt und den Reactionen auf Pikrotoxin unterzogen (vgl. Seite 321, 322).

Die vom Chloroform getrennte wässerige Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt. Auch die Benzollösung wird, wenn sie sich nicht ganz klar abscheidet, durch ein trockenes Filter filtrirt, das Benzol wird verdunstet und der Rückstand auf Strychnin geprüft (vergl. Seite 323).

Branntwein und Liqueure.

Bei der Untersuchung der Branntweine und Liqueure auf gesundheitsschädliche Substanzen kommen vor Allem in Betracht: das Fuchsin und andere Rosanilinverbindungen, die zum Färben verwendet werden und das Nitrobenzol, welches seines Geruches wegen zugesetzt wird.

Prüfung auf Fuchsin.

Die Prüfung auf Fuchsin, sowie auf andere Rosanilinverbindungen geschieht am zweckmässigsten nach der für die Untersuchung des Weines (Seite 382) angebenen Methode; es ist zweckmässig, zuerst durch Abdampfen auf dem Wasserbade den Alkohol zu vertreiben.

Prüfung auf Nitrobenzol.

Enthält ein Liqueur oder Branntwein auch nur sehr geringe Mengen von Nitrobenzol, so verräth sich dieses schon durch seinen Geruch, den man am besten wahrnimmt, wenn man einige Tropfen auf den beiden Handflächen verreibt und, indem die Flüssigkeit an der Luft verdunstet, von Zeit zu Zeit dazu riecht. Der chemische Nachweis ist einfach und sicher und lässt noch minimale Spuren von Nitrobenzol erkennen. Man versetzt in einem Kölbchen 100 Ccm. des Liqueurs oder Branntweines mit 1—2 Grm. Zinkstaub und 2—3 Ccm. concentrirter Salzsäure, schüttelt wiederholt um und lässt diese Substanzen 1 Stunde lang auf einander wirken, um das Nitrobenzol vollständig zu Anilin zu reduciren; hierauf filtrirt man von dem ungelösten Zinkstaub ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Hälfte ein. Nach dem Auskühlen bringt man die Flüssigkeit in ein Schüttelkölbchen, setzt Natronlauge im Ueberschusse zu (bis sich das anfangs abgeschiedene Zinkoxydhydrat wieder gelöst hat) und schüttelt mit Aether aus; die ätherische Lösung wird getrennt und in einem flachen Schälchen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunstet. War Nitrobenzol in dem untersuchten Liqueur vorhanden, so bleibt nun beim Verdunsten der ätherischen Lösung freies Anilin zurück, welches in folgender Weise nachzuweisen ist: Das Schälchen wird mit 2—3 Ccm. Wasser ausgespült, die grössere Hälfte der erhaltenen Lösung wird tropfenweise mit einer Auflösung von Chlorkalk oder unterchlorigsaurem Natron versetzt; ist Anilin vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit violett. Die kleinere Hälfte wird mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert und in diese Flüssigkeit ein Fichtenspahn getaucht; derselbe färbt sich alsbald intensiv gelb, wenn auch nur Spuren von Anilin vorhanden sind.

Wäre zu vermuthen, dass in dem Liqueur oder Branntwein Anilinsalze gelöst sind, so müsste man denselben mit Wasser verdünnen, destilliren und das Destillat in der beschriebenen Weise auf Nitrobenzol prüfen.

Essig.

Die Untersuchung des Essigs kann sich einerseits auf dessen Gehalt an Essigsäure, anderseits auf schädliche Beimengungen, u. zw. vorzüglich auf Mineralsäuren, giftige Metalle, wie Kupfer, Blei, endlich auf scharfe Stoffe aus Pflanzentheilen, wie Pfeffer, Ingwer u. dgl. beziehen.

Der Gehalt an Essigsäure wird auf maass-analytischem Wege bestimmt (vgl. Seite 133).

Freie Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure weist man mit Methylviolett nach (vergl. Seite 279). Man mischt 20 Ccm. des zu untersuchenden Essigs mit wenigen Tropfen einer Auflösung von Methylviolett; bei Gegenwart einer freien Mineralsäure tritt blaue, bis blaugrüne Färbung ein, Essigsäure ändert die Farbe des Methylvioletts nicht.

Freie Schwefelsäure wird in folgender Weise nachgewiesen: 10 bis 20 Ccm. Essig bringt man in eine kleine Porcellanschale, setzt ein erbsengrosses Stück Rohrzucker zu und verdampft auf dem Wasserbade. Ist freie Schwefelsäure vorhanden, so wirkt dieselbe, sobald die Flüssigkeit bis auf wenige Tropfen verdampft ist, verkohlend auf den Zucker und wenn die Flüssigkeit ganz eingetrocknet ist, so bleibt ein dunkelschwarzbrauner oder schwarzer Rückstand, während reiner Essig unter diesen Verhältnissen einen gelben oder schwach braungelben Abdampfrückstand liefert.

Scharfe Pflanzenstoffe, wie Extracte von Pfeffer, Ingwer u. dgl. erkennt man am besten am Geschmacke, den man an einer Essigportion prüft, die vorher mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt wurde.

Auf Blei und Kupfer, welche durch Berührung mit dem Essig in Lösung gehen können, prüft man den Essig (entweder direct, oder wenn es sich um minimale Spuren handelt, nach vorausgegangenem Eindampfen) zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser und wenn dies braunschwarzen Niederschlag oder solche Trübung gibt, mit den entsprechenden Specialreagentien (siehe qualit. Analyse).

Conditoreiwaaren und Lebkuchen.

Die von den Zuckerbäckern und Lebzeltern erzeugten Gebäcke sind sehr häufig gefärbt oder mit einer gefärbten Verzierung versehen. Zum Färben dieser Objecte werden leider (man sollte es heutzutage nicht für möglich halten) sehr giftige Farben, wie Chromgelb, Auripigment, Grünspan, Schweinfurter Grün, basisch kohlensaures Kupfer, Bleiweiss, Zinkweiss, Fuchsin u. a. m. benützt. Es ist daher häufig genug Aufgabe der Chemie, in verdächtigen Conditorei- und Lebzelterwaren Arsen, Kupfer, Blei, Zink und Fuchsin nachzuweisen.

Den Nachweis von Arsen führt man in solchen Fällen am besten nach der Methode von Schneider aus (siehe Seite 270), das beim Destilliren des Untersuchungsobjectes mit Kochsalz und Schwefelsäure erhaltene Destillat wird im Marsh'schen Apparate geprüft.

Auf Fuchsin untersucht man den wässrigen filtrirten Auszug der Gebäcke so, wie das Seite 382 für den Wein angegeben wurde.

Endlich untersucht man auf Kupfer, Blei, Zink die Asche. Man verbrennt in einem unbedeckten Porcellantiegel einige Stücke von dem Gebäcke vollständig bei möglichst geringer Hitze, löst die Asche in verdünnter Salpetersäure und untersucht sie nach den Regeln der qualitativen Analyse.

Eingemachte Früchte und Gemüse.

Das Einsieden der Früchte mit Zucker geschieht bisweilen in kupfernen, unverzinnten Gefässen, oder auch wohl in glasirten

und emaillirten Geschirren, deren Glasur und Email bleihaltig ist, und so kann es kommen, dass die fertigen Producte kupfer- oder bleihaltig sind. Den mit Essig conservirten grünen Gemüsen wird sehr häufig Kupfervitriol oder Grünspan zugesetzt, damit dieselben eine schön grüne Farbe bekommen.

Die Prüfung auf Kupfer und Blei in derlei Objecten wird am verlässlichsten in der Asche ausgeführt; man trocknet zunächst eine Quantität der Objecte, dampft etwa vorhandene Flüssigkeit ab und äschert in einem unbedeckten Porcellantiegel ein; die Asche löst man in sehr verdünnter Salpetersäure und prüft die Lösung zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser, und wenn dieses einen braunschwarzen Niederschlag oder eine solche Trübung erzeugt, mit den Specialreagentien auf Kupfer und Blei. Das Kupfer kann man oft schon dadurch nachweisen, dass man die Flüssigkeit (Essig) von den festen Theilen abfiltrirt und mit einem blanken Eisengegenstande, z. B. einer Stricknadel, längere Zeit in Berührung lässt, man findet dann an der Nadel einen kupferrothen Ueberzug.

Untersuchung von Schminken.

Bei der Untersuchung der pulverigen oder flüssigen Schminken kommen vor Allem Bleiweiss, basisch salpetersaures Wismuth und Zinkoxyd in Betracht, die entweder mit Amylum, oder mit Talkpulver und eventuell mit Carmin vermengt sind.

Durch Erhitzen einer Probe im Porcellantiegel erfährt man, ob organische Substanz (Amylum) vorhanden, und wenn dies der Fall, äschert man eine grössere Menge des Pulvers, oder wenn die Schminke flüssig ist, des durch Filtration gewonnenen Bodensatzes ein; im entgegengesetzten Falle, wenn organische Substanz nicht vorhanden ist, kann direct weiter geprüft werden. Asche oder ursprüngliche Schminke wird dann mit stark verdünnter Salpetersäure erwärmt, und wenn die Lösung nicht klar ist, filtrirt. Das verdünnte Filtrat prüft man zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser; entsteht ein schwarzer Niederschlag, so wird in einer neuen Probe mit verdünnter Schwefelsäure auf Blei und mit Kochsalz und viel Wasser auf Wismuth geprüft. Erzeugt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag, so neutralisirt man eine Probe der salpetersauren Lösung mit Ammoniak und setzt Schwefelammonium zu; bei Anwesenheit von Zink muss dann ein weisser Niederschlag entstehen; mit dem Reste der Lösung kann man noch die anderen Reactionen auf Zink (vergl. Seite 231) vornehmen.

Untersuchung von Salben auf Metallgifte.

Cosmetische Salben enthalten häufig giftige Metallpräparate u. zw. insbesondere Verbindungen von Blei, Wismuth, Quecksilber, Zink. Um diese Metalle nachweisen zu können, muss man sie vom Fett trennen; dies gelingt für Blei, Wismuth und Zink einfach dadurch, dass man die Salbe in einem Porcellantiegel erhitzt, bis alles Fett verbrannt ist; die Asche kann dann entweder auf nassem Wege, oder mit dem Löthrohre, oder mit Hilfe der Flammenreactionen untersucht werden. Da das Quecksilber bei dieser Procedur sich verflüchtigen würde und man im Vorhinein nicht weiss, welches Metall vorhanden ist, so trennt man Fett und Metallverbindung zweckmässig auf folgende Weise:

Einige Gramme der Salbe werden in einer Porcellanschale mit stark verdünnter Salpetersäure (1 Säure, 8 bis 10 Wasser) auf dem Wasserbade unter Umrühren 5—10 Minuten lang erwärmt, dann lässt man bis zum Erstarren des Fettes erkalten, filtrirt die wässrige Lösung ab, prüft zuerst mit Schwefelwasserstoff, dann mit Schwefelammonium, und wenn diese allgemeinen Reagentien Niederschläge geben, untersucht man mit den Specialreactionen weiter. Quecksilber wird am besten im Kölbchen als Metall nachgewiesen, man verdampft etwas von der salpetersauren Lösung zur Trockene, mengt den Rückstand mit Soda und glüht.

Untersuchung von Haarfärbemitteln.

Dieselben repräsentiren in der Regel Lösungen von Metallsalzen, die mit Wasser oder verdünntem Weingeist bereitet und mit Glycerin und wohlriechenden Oelen versetzt sind und häufig auch fein vertheilten, gefällten Schwefel (Schwefelmilch) suspendirt enthalten, der sich beim ruhigen Stehen als Bodensatz ablagert. Bei der Untersuchung solcher Haarfärbemittel handelt es sich zumeist um den Nachweis von Blei, Kupfer und Silber; das Blei ist in ihnen als Bleizucker, das Kupfer als Kupfervitriol oder essigsaures Salz, das Silber als salpetersaures Salz gelöst, nur selten ist das Blei als unlösliches kohlensaures Salz (Bleiweiss) neben der Schwefelmilch suspendirt und setzt sich dann beim Stehen auch ab.

Man filtrirt, wenn ein Bodensatz vorhanden ist, ab und untersucht das Filtrat und das auf dem Filter befindliche getrennt. Das Filtrat wird vor Allem angesäuert und mit Schwefelwasserstoff geprüft; entsteht ein schwarzer Niederschlag, so wird in einer zweiten Probe nach den Regeln der qualitativen Analyse auf Silber, Blei und Kupfer reagirt.

Der auf dem Filter gesammelte Bodensatz wird mit Wasser gewaschen und dann in einem Porcellantiegel erhitzt; besteht er nur aus Schwefel, so verbrennt er ohne Rückstand und entwickelt dabei den Geruch nach schwefliger Säure; bleibt ein Rückstand, so löst man ihn in verdünnter Salpetersäure und prüft auf nassem Wege oder man prüft vor dem Löthrohre oder mit Hilfe der Flammenreactionen.

Prüfung von Tapeten, bunten Papieren, künstlichen Blumen und gefärbten Geweben auf Arsen.

Tapeten, bunte Papiere, künstliche Blumen und gefärbte Gewebe enthalten nicht selten arsenhaltige Farben, wie Schweinfurter Grün, arsenhaltiges Fuchsin u. dgl., die Gewebe auch arsenhaltige Beizen.

Die Prüfung auf Arsen wird mit dem Marsh'schen Apparate vorgenommen (vergl. Seite 252). Man behandelt die zerschnittenen Objecte etwa 5 Minuten mit verdünnter Salzsäure in der Wärme, filtrirt ab und trägt das Filtrat direct in den Marsh'schen Apparat ein.

Untersuchung von Kautschukwaaren.

Sehr viele Kautschukwaaren, wie allerlei Spielzeug für Kinder, ja selbst Saugduten werden mit erheblichen Mengen von Bleiweiss oder Zinkweiss versetzt, ich habe selbst einmal in Saugduten über 40% Zinkoxyd gefunden.

Das Verfahren, um Blei und Zink im Kautschuk nachzuweisen, ist einfach; man verbrennt den betreffenden Kautschukgegenstand bei möglichst niederer Temperatur in einem unbedeckten Porcellantiegel, löst die zurückbleibende Asche in sehr verdünnter Salpetersäure. prüft die Lösung zuerst mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, und wenn diese Reagentien Niederschläge geben, mit den entsprechenden Specialreagentien.

Untersuchung glasirter und emaillirter Geschirre.

Die sanitätspolizeiliche Untersuchung glasirter oder emaillirter Geschirre aus Thon oder Eisen, welche zur Bereitung und Aufbewahrung von Speisen und Getränken dienen, beschränkt sich darauf, festzustellen, ob die Glasur Bleioxyd, und wenn sie grün gefärbt ist, auch Kupferoxyd in solchem Zustande enthält, dass bei der Bereitung und beim Aufbewahren von Speisen und Getränken diese von den giftigen Metalloxyden etwas aufnehmen können.

Enthalten Glasuren oder Email überschüssiges, nicht mit Kieselsäure verbundenes Bleioxyd, so sind sie sehr leicht schmelzbar und erscheinen dann ungleichförmig aufgetragen, fleckig, uneben, stellenweise dicker, stellenweise sehr dünn. War die Hitze beim Einbrennen zu schwach, so ist die Oberfläche rauh, matt glänzend und in der geschmolzenen Masse zeigen sich zahlreiche nicht geschmolzene Theilchen. Löcher, Poren, sowie rissige Beschaffenheit der Glasur beweisen, dass diese sich anders ausdehnt, als die Masse, aus der das Geschirr gemacht ist.

Glasuren und Emails, deren Bleioxyd vollständig an Kieselsäure und die übrigen Bestandtheile chemisch gebunden ist, widerstehen selbst der 24stündigen Einwirkung von 6—8%iger Essigsäure, d. h. sie geben an diese kein Blei ab und sie werden auch weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium geschwärzt oder gebräunt. Dagegen geben Glasuren und Emails, welche unverbundenes Bleioxyd enthalten, an heisse 6—8%ige Essigsäure schon Blei ab, wenn dieselbe auch nur 10—15 Minuten lang einwirkt und Schwefelwasserstoffwasser, sowie Schwefelammonium erzeugt auf ihnen, wenn sie licht sind, eine dunkle Färbung, die entweder ausgebreitet oder, wenn der Glasur- und Emailsatz nicht vollständig geschmolzen und unvollständig eingebrannt ist, nur an einzelnen umschriebenen Stellen, selbst nur in Form von Punkten auftritt.

Grüne Glasuren, welche Kupferoxyd enthalten, geben, wenn das Kupferoxyd vollständig gebunden ist, nichts davon an Essigsäure ab, enthalten sie jedoch unverbundenes Kupferoxyd, so wird dasselbe von heisser Essigsäure gelöst.

Die Prüfung glasirter oder emaillirter Geschirre geschieht demnach in folgender Weise: Man giesst in das Gefäss, wenn die Glasur licht gefärbt ist, frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser und schwenkt um, so dass alle Theile

der Wandung benetzt werden; zeigt sich an keiner Stelle Dunkelfärbung, so ist die Glasur gut, besonders, wenn sie sich auch gegen Schwefelammonium so verhält. Zeigt sich aber Dunkelfärbung, so giesst man das Schwefelwasserstoffwasser aus, spült das Gefäss mit destillirtem Wasser gut aus, bringt in dasselbe 6—8%ige Essigsäure, erhitzt zum Kochen und erhält darin eine Viertelstunde, dann giesst man die Flüssigkeit in Reagensgläser und prüft mit Schwefelwasserstoff, ferner mit verdünnter Schwefelsäure auf Blei, dann eine Probe mit Ammoniak und eine andere Probe mit gelbem Blutlaugensalz auf Kupfer. Bei Geschirren, welche eine dunkle Glasur haben, muss man sofort mit der Essigprobe beginnen, weil man eine Bräunung durch Schwefelwasserstoff an ihnen nicht wahrnehmen kann.

Zinngeschirr, Verzinnung, Zinnfolie.

Bei der Untersuchung von Essgeschirren, Essgeräthen, verzinnten Kupfer- und Messinggefässen [1], endlich von Zinnfolie oder Stanniol kommt es stets darauf an, einen Bleigehalt qualitativ oder quantitativ nachzuweisen, weil dieser bei der Bereitung oder Aufbewahrung von Speisen und Getränken verhängnissvoll werden kann.

Die Methode zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Bleis beruht darauf, dass eine Legirung der beiden Metalle beim Behandeln mit Salpetersäure in Zinnoxyd und in salpetersaures Blei umgewandelt wird; ersteres ist im Wasser unlöslich, letzteres löslich.

Man übergiesst das zu prüfende Zinn in einem Kolben mit concentrirter Salpetersäure, erwärmt so lange, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, giesst dann das Ganze in eine Porcellanschale und dampft bis zur Consistenz eines dicken Breies ein, worauf man mit Wasser stark verdünnt und filtrirt; im Filtrate prüft man mit verdünnter Schwefelsäure auf Blei. Wenn es sich um eine quantitative Bestimmung des Bleies handelt, so wird das Zinn gewogen und das aus dem Filtrate abgeschiedene schwefelsaure Blei auch nach entsprechender Behandlung gewogen (siehe Seite 248).

---

[1]) Auch die Büchsen aus verzinntem Blech (Weissblech), welche in neuerer Zeit so vielfach zur Aufbewahrung und Versendung der verschiedensten Conserven verwendet werden, kommen hier in Betracht.

V. CAPITEL.

Prüfung der chemischen Arzneipräparate.

Die Pharmacopöe stellt bezüglich des Aussehens und der Reinheit der officinellen chemischen Präparate bestimmte Forderungen und führt Reactionen an, durch welche Verunreinigungen dieser Präparate entdeckt werden; dies Alles sammt der Begründung der angegebenen Reactionen ist in diesem Capitel kurz zusammengestellt.

Acetum, Essig. Er soll aus verdünntem Weingeist bereitet, klar, farblos oder nur schwach gelblich und von scharfen Substanzen, sowie von Metallen und fremden Säuren frei sein, ferner ungefähr 6% Essigsäure enthalten. Die scharfen Substanzen erkennt man am besten durch den Geschmack, nachdem man vorher die zu untersuchende Essigprobe mit kohlensaurem Natron oder Aetznatron genau neutralisirt hat. Freie Mineralsäuren erkennt man mittelst Methylviolett (s. S. 279). Der Gehalt an Essigsäure wird auf massanalytischem Wege bestimmt (s. S. 132).

Acidum aceticum concentratum, concentrirte Essigsäure, ist eine farblose, klare, brennbare Flüssigkeit von sehr heftigem, sauren Geruche, welche, wenn sie rein ist, in der Wärme vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdampfen muss und nach dem Verdünnen mit der 5fachen Wassermenge weder mit Chlorbaryum, noch mit salpetersaurem Silber, noch mit Schwefelammonium einen Niederschlag geben und auf Zusatz weniger Tropfen einer Lösung von rothem chromsauren Kalium nicht grün werden darf. Das Präparat muss 96% reine Essigsäure enthalten. Ein Rückstand beim Verdampfen würde auf nicht flüchtige Salze deuten, die bei der Destillation der Säure übergespritzt sind, ein durch Chlorbaryum erzeugter Niederschlag zeigt Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz an. Eine Fällung durch salpetersaures Silber deutet auf Salzsäure oder ein Chlorid, ein Niederschlag oder eine Dunkelfärbung durch Schwefelammonium deuten auf ein schweres Metall. Die Grünfärbung auf Zusatz von chromsaurem Kalium, welche auf der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd beruht, kann hier von schwefeliger Säure oder Aldehyd herrühren. Der Gehalt an Essigsäure wird massanalytisch bestimmt.

Acidum aceticum dilutum, verdünnte Essigsäure, soll eine farblose, klare, in der Wärme vollständig flüchtige Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1·028 sein und nicht empyreumatisch riechen. Gegen Reagentien soll sie sich im unverdünnten Zustande verhalten wie die concentrirte Essigsäure nach dem Verdünnen mit Wasser. Die verdünnte Essigsäure soll 20·4% reine Essigsäure enthalten.

Acidum arsenicosum, arsenige Säure. Das Präparat soll aus Stücken bestehen, die aussen weiss und undurchsichtig, im Innern gelblich mehr oder weniger durchsichtig, glasig aussehen. In der Glühhitze muss das Präparat unter Entwicklung eines weissen Rauches vollständig flüchtig sein. Ein Rückstand würde auf nicht flüchtige, mineralische Stoffe deuten, die von verschiedener Natur sein können.

Acidum benzoicum, Benzoesäure. Sie soll durch Sublimation aus dem Benzoeharz gewonnen sein und Krystalle darstellen, welche weiss und seidenglänzend sind, nach Benzoeharz riechen, säuerlich schmecken, von 200 Theilen kalten, von 25 Theilen heissen Wassers gelöst werden, in Alkohol und Aether leicht und vollständig löslich sind, beim Erhitzen zuerst schmelzen, sodann ohne Rückstand verdampfen. Die wässerige Lösung mit Chromsäure versetzt und gekocht, darf nicht nach Bittermandelöl riechen und sich nicht grün färben.

Ein beim Verdampfen bleibender Rückstand deutet auf nicht flüchtige unorganische Stoffe, Grünfärbung beim Kochen mit Chromsäure deutet organische reducirende Verunreinigungen an; der bei dieser Reaction auftretende Geruch nach Bittermandelöl kann von Zimmtsäure herrühren.

Acidum carbolicum, Carbolsäure. Die nadelförmigen, farblosen, bei längerem Aufbewahren sich bräunenden Krystalle zerfliessen, indem sie Feuchtigkeit anziehen, sie schmelzen bei 33°, sieden bei 187°, lösen sich in 20 Theilen Wasser, in jedem Verhältnisse in Weingeist und Aether und werden auch von Glycerin, sowie von fetten und ätherischen Oelen gelöst. Das specifische Gewicht beträgt ungefähr 1·065. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Eine Abweichung im Schmelzpunkt, Siedepunkt und in der Löslichkeit könnte insbesondere durch Verunreinigung mit anderen Bestandtheilen des Steinkohlentheers verursacht sein.

Acidum chromicum, Chromsäure, repräsentirt purpurrothe, prismatische Krystalle, welche im Wasser sehr leicht löslich sind, daher an feuchter Luft zerfliessen, beim Erhitzen zuerst schmelzen, dann sich zersetzen in Sauerstoff, der entweicht, und grünes Chromoxyd, welches zurückbleibt. Weingeist, sowie Aether entzünden sich bei Berührung mit trockener Chromsäure.

Acidum citricum, Citronensäure. Die farblosen, prismatischen Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig. In gelinder Wärme verwittern sie, bei höherer Temperatur schmelzen sie und zersetzen sich dann. Die Citronensäure löst sich in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, ferner in Alkohol und Aether vollständig auf. Wenn man die wässerige Lösung mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, so bleibt sie bei gewöhnlicher Temperatur klar, scheidet aber, wenn sie bis zum Kochen erhitzt wird, einen weissen Niederschlag ab, der sich beim Erkalten wieder vollständig auflöst. Die wässerige Lösung darf weder durch Chlorbaryum noch durch oxalsaures Ammoniak, noch durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Bei andauerndem Erhitzen muss die Citronensäure sich vollkommen verflüchtigen, die dabei auftretenden Dämpfe dürfen nicht nach Caramel riechen.

Wenn Kalkwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur die Citronensäurelösung trübt, so kann dies von beigemengter Weinsäure herrühren. Ein Niederschlag, bewirkt durch Chlorbaryum, deutet auf Schwefelsäure, durch oxalsaures Ammon, auf Kalk. Erzeugt Schwefelwasserstoff eine Fällung, so rührt diese von einem schweren Metall her; Spuren von Blei, welche aus den bleiernen Abdampfpfannen der Fabriken herrühren, sind in der käuflichen Citronensäure gar nicht selten zu finden. Bleibt beim Verbrennen der Citronensäure ein Rückstand, so ist dieselbe mit anorganischen Stoffen (Kalk, Magnesia u. dergl.) verunreinigt. Entwickeln sich beim Erhitzen caramelartig riechende Dämpfe, so liegt eine Beimischung von Weinsäure vor.

Acidum hydrochloricum concentratum purum, concentrirte reine Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure. Sie soll eine klare, farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1·12 sein, beim Erwärmen ohne Rückstand verdampfen und mit der zehnfachen Wassermenge verdünnt, weder durch Chlorbaryum, noch durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak (letzteres bis zur alkalischen Reaction zugesetzt) getrübt werden oder eine Farbenänderung erleiden. Die Säure soll 24·24% Chlorwasserstoff enthalten.

Hinterlässt die Säure einen Abdampfrückstand, so kann dieser von Salzen herrühren, die bei der Bereitung übergespritzt sind (Kochsalz, schwefelsaures Natron). Eine Trübung durch Chlorbaryum rührt von Schwefelsäure her; Trübung durch Schwefelwasserstoff kann von einem Metall der I. und II. Gruppe oder von Eisenchlorid verursacht sein. Dunkelfärbung oder schwarzer Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak deutet in erster Linie auf eine Verunreinigung mit Eisen. Der Gehalt an Chlorwasserstoff wird massanalytisch bestimmt.

Acidum hydrochloricum dilutum purum, verdünnte reine Salzsäure. Sie soll das specifische Gewicht 1·06 haben und 12·4% Chlorwasserstoff enthalten. Sie muss sich bei der Prüfung ebenso verhalten wie die concentrirte reine Salzsäure.

Acidum hydrochloricum crudum, rohe Salzsäure, sie soll das specifische Gewicht 1·16 haben und frei von arseniger Säure sein.

Erhebliche Mengen von arseniger Säure würde man durch Zusatz von Schwefelwasserstoff erkennen, indem ein gelber, flockiger Niederschlag von Schwefelarsen entsteht. Sehr geringe Spuren von Arsen wären im Marsh'schen Apparate nachzuweisen.

Acidum nitricum concentratum purum, reine concentrirte Salpetersäure. Sie soll farblos, vollständig (ohne Rückstand) flüchtig sein, nach dem Verdünnen mit 20 Theilen Wasser weder durch Chlorbaryum noch durch salpetersaures Silber getrübt werden und 48% reiner Salpetersäure enthalten.

Ein Abdampfrückstand kann in erster Linie von salpetersaurem Natron oder schwefelsaurem Natron herrühren. Trübungen der verdünnten Säure durch Chlorbaryum oder salpetersaures Silber rühren im ersten Fall von Schwefelsäure, im zweiten Fall von Salzsäure her.

Acidum nitricum dilutum purum, verdünnte reine Salpetersäure. Sie soll ein specifisches Gewicht von 1·13 haben und 21·42% Salpetersäure enthalten. Gegen Reagentien muss sie sich sowie die concentrirte reine Salpetersäure verhalten.

Acidum nitricum crudum, rohe Salpetersäure. Sie soll das specifische Gewicht 1·35 haben. Da dieses Präparat zum äusseren Gebrauche verwendet wird, so stellt die Pharmakopöe keine besondere Anforderungen bezüglich dessen Reinheit.

Acidum phosphoricum, Phosphorsäure. Sie muss farblos, geruchlos und klar sein, darf nach dem Uebersättigen mit Ammoniak keinen Niederschlag geben. Salpetersaures Silber darf weder für sich allein einen weissen Niederschlag noch nach Neutralisation mit Ammoniak und Erhitzen zum Kochen einen braunen Niederschlag geben. Weder Chlorbaryum noch Schwefelwasserstoffwasser dürfen die Säure trüben. Sie soll 16·6% Orthophosphorsäure enthalten.

Ein Niederschlag beim Uebersättigen mit Ammoniak würde auf Verunreinigung mit Kalk, Magnesia, Eisen, Aluminium, eventuell Kieselsäure deuten, welche theils aus den zur Bereitung verwendeten Rohmaterialien, theils aus den verwendeten Glas- und Porcellangefässen herrühren können, da die Phosphorsäure Glas und Porcellan stark angreift. Ein durch salpetersaures Silber erzeugter weisser Niederschlag deutet auf Salzsäure, ein durch Silberlösung und Ammoniak in der Hitze erzeugter brauner Niederschlag auf phosphorige Säure; ein Niederschlag durch Chlorbaryum weist auf Schwefelsäure, ein Niederschlag durch Schwefelwasserstoff auf Metalle der I. und II. Gruppe, von denen hier besonders das Arsen in Betracht kommt, weil der käufliche Phosphor häufig arsenhaltig ist.

Acidum salicylicum, Salicylsäure. Weisse prismatische Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver, fast geruchlos, von süss saurem Geschmacke und saurer Reaction; in kaltem Wasser schwer, dagegen in heissem Wasser, in Glycerin, Weingeist, Aether, sowie in heissem Chloroform, endlich in den Lösungen alkalisch reagirender Salze leicht und vollständig löslich.

Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid veilchenblau. Eine Mischung von Salicylsäure und Kalk zersetzt sich beim Erhitzen in einer Eprouvette und liefert Dämpfe von Carbolsäure.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech muss die Salicylsäure schmelzen und dann ohne Rückstand verbrennen; ein Aschenrückstand würde Verunreinigung mit unorganischen Substanzen beweisen. Eine weingeistige Lösung der Salicylsäure muss beim Verdampfen auf einem Uhrglase eine weisse, krystallinische Masse hinterlassen. Ist dieselbe braun, so enthält die Salicylsäure harzige Verunreinigungen und ist dann nicht brauchbar.

Acidum sulfuricum anglicanum, englische Schwefelsäure. Sie soll das specifische Gewicht 1·83 haben und arsenfrei sein. Die Prüfung auf Arsen geschieht im Marsh'schen Apparate.

Acidum sulfuricum concentratum purum, concentrirte, reine Schwefelsäure. Sie soll farblos, vom specifischen Gewicht 1·845 und beim Erhitzen auf dem Platinblech vollständig flüchtig sein. Eisenvitriolkrystalle dürfen durch dieselbe nicht rothbraun gefärbt werden (die braune Färbung würde einen Gehalt an salpetriger oder Salpetersäure andeuten). Die mit Wasser verdünnte Säure darf mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben; entsteht ein Niederschlag, so könnte derselbe in erster Linie von Arsen und Blei herrühren.

Acidum sulfuricum dilutum purum, verdünnte reine Schwefelsäure. Sie soll das specifische Gewicht 1·117 haben und sich gegen Reagentien wie die reine concentrirte Säure verhalten. Sie enthält 16·6% reine Schwefelsäure.

Acidum tannicum, Gerbsäure. Ein gelblich weisses Pulver von herbem, zusammenziehendem Geschmacke, in Wasser und Weingeist leicht und vollständig löslich, auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrennbar. Die weingeistige Lösung reagirt sauer, sie soll auf Zusatz von Aether nicht trüb werden.

Acidum tartaricum, Weinsäure. Prismatische oder tafelförmige, zu Krusten verwachsene Krystalle, welche farblos, geruchlos und vollständig verbrennbar sein sollen, Fliesspapier bei der Berührung nicht befeuchten dürfen. Ihre wässerige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Chlorbaryum noch durch oxalsaures Ammoniak getrübt werden. Ein Aschenrückstand rührt gewöhnlich von Kalk her; Befeuchtung des Fliesspapiers deutet auf einen Gehalt an freier Schwefelsäure, Trübungen durch Schwefelwasserstoff, Chlorbaryum und oxalsaures Ammon deuten auf Verunreinigung mit Blei (aus den Abdampfpfannen), resp. Schwefelsäure und Kalk.

Aconitinum, Aconitin. Es soll ein weisses, stark bitter, hinterher scharf und brennend schmeckendes Pulver von alkalischer Reaction sein, bei 80° schmelzen, ohne dabei Wasserdämpfe abzugeben, in heissem Wasser zu einer gelblichen, harzigen Masse zusammenbacken und in 50 Theilen siedenden Wassers löslich sein. Es muss sich auch in Weingeist, Aether, sowie in Chloroform lösen und auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrennen. (Ein Aschenrückstand beweist Verunreinigung mit unorganischen Stoffen.) Concentrirte Schwefelsäure löst das Aconitin zu einer gelben Flüssigkeit, die allmälig braunroth wird.

Aether aceticus, Essigäther. Er soll farblos, klar, wasserfrei sein und nicht sauer reagiren. Sein specifisches Gewicht sei 0·9. Wird 1 Theil Essigäther mit 9 Theilen Wasser gut durcheinander geschüttelt und dann ruhig hingestellt, so muss ein kleiner ungelöster Theil des Aethers auf dem Wasser schwimmen.

Aether depuratus, gereinigter Aether. Er soll klar, farblos und vom specifischen Gewicht 0·725 sein. Wenn man ein wenig davon auf die Handfläche giesst, so soll er bald verdampfen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen der nach Weinöl oder Fuselöl riecht.

Alumen, Alaun. Farblose, octaëdrische, zusammenziehend süsslich schmeckende Krystalle, die an der Luft ein wenig verwittern, beim Erhitzen Wasser verlieren und in eine schwammige Masse übergehen, bei starkem Erhitzen einen Theil der Schwefelsäure verlieren.

Alumen ustum, gebrannter Alaun. Eine leichte, schwammige Masse, von schwach adstringirendem Geschmacke, die sich in einer genügenden Wassermenge zwar langsam (kaum vor 24 Stunden), aber vollständig löst. Alaun, der zu stark erhitzt ist, verliert einen Theil seiner Schwefelsäure und ist dann im Wasser nur zum Theil löslich; ein solches Präparat ist unbrauchbar.

Alumina hydrica, Thonerdehydrat. Ein weisses, leichtes, der Zunge anklebendes Pulver, welches, mit Wasser angerührt, einen Brei von neutraler Reaction geben soll, der in verdünnten Säuren, sowie in Natronlauge sich vollkommen lösen muss. Alkalische Reaction würde auf einen Gehalt von kohlensaurem Natron hinweisen; das Präparat wäre dann nicht genügend gewaschen. In Säure und Natronlauge unlösliche Rückstände können von Kieselsäure und Magnesia herrühren.

Ammonia, Ammoniak. Eine farblose, klare Flüssigkeit von eigenthümlichem penetrantem Geruche, stark ätzendem Geschmacke, welche vollständig

flüchtig ist und das specifische Gewicht 0·96 hat; sie soll 10% Ammoniak enthalten, was auf massanalytischem Wege zu ermitteln ist. Weder Schwefelwasserstoff, noch Chlorbaryum (dieses nach dem Ansäuern mit Salzsäure) dürfen Niederschläge erzeugen. Durch Schwefelwasserstoff werden schwere Metalle, durch Chlorbaryum in der sauren Flüssigkeit Schwefelsäure angezeigt. Bleibt beim Abdampfen der Ammoniakflüssigkeit ein Rückstand, so kann derselbe von Salmiak herrühren oder, wenn zur Bereitung Brunnenwasser genommen wurde, von Kalk- und Magnesiumsalzen.

Ammonium aceticum solutum, gelöstes, essigsaures Ammonium. Es soll eine klare, farblose, soweit als möglich neutral reagirende Flüssigkeit sein, welche durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt wird und beim Eindampfen und darauffolgenden, starken Erhitzen sich vollkommen verflüchtigt; ein Rückstand würde auf unorganische Salze, eine Trübung der Lösung durch Schwefelwasserstoff auf schwere Metalle hinweisen.

Ammonium carbonicum, kohlensaures Ammonium. Weisse, durchscheinende, an der Oberfläche wie mit einem weissen Pulver bestaubte Stücke von stechend ammoniakalischem Geruche. Das Präparat soll beim Erhitzen auf dem Platinblech vollständig verdampfen, nicht nach brenzlichen Stoffen riechen und von Chlorammonium höchstens Spuren enthalten.

Ammonium chloratum, Chlorammonium. Ein weisses, krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen auf dem Platinblech vollständig verdampfen und nicht nach brenzlichen Stoffen riechen soll. Die Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Chlorbaryum getrübt werden. (Trübungen würden schwere Metalle, resp. Schwefelsäure anzeigen.)

Apomorphinum hydrochloricum, chlorwasserstoffsaures Apomorphin. Ein grauweisses, krystallinisches Pulver, dem kleine, farblose, glänzende Krystalle beigemengt sind; es färbt sich an feuchter Luft grün und löst sich in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform. Die wässerige Lösung ist farblos und reagirt neutral, färbt sich aber beim Erwärmen bald grün und nimmt alkalische Reaction an. Die wässerige Lösung zeigt folgende Reactionen: Sie färbt sich mit concentrirter Salpetersäure blutroth, mit Eisenchlorid amethystfarben, mit Kalilauge schwarz; sie gibt auf Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag, der sich im Aether mit purpurrother, in Chloroform mit veilchenblauer Farbe löst.

Argentum nitricum crystallisatum, krystallisirtes salpetersaures Silber. Farblose, tafelförmige Krystalle, welche sich an der Luft nicht verändern, wenn dieselbe frei von organischem Staub ist. Sie schmelzen bei mässigem Erhitzen und zersetzen sich in starker Hitze. Sie lösen sich in ihrem gleichen Gewichte kalten Wassers. Die wässerige Lösung soll, wenn sie mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt wird, weder einen weissen Niederschlag geben, noch sich blau färben; der weisse Niederschlag könnte von Blei, die blaue Färbung von Kupfer herrühren. Wenn das Präparat sich im Wasser schwierig löst, so kann das durch einen Gehalt an schwefelsaurem Silber verursacht sein.

Argentum nitricum fusum, geschmolzenes salpetersaures Silber. Weisse oder ein wenig grau gefärbte Stäbchen, welche sich in dem gleichen Gewichte kalten Wassers auch im Weingeist vollständig lösen und gegen Reagentien so verhalten, wie das krystallisirte salpetersaure Silber.

Atropinum sulfuricum, schwefelsaures Atropin. Weisse, zarte, luftbeständige, prismatische Krystalle, von alkalischer Reaction, welche im Wasser und Weingeist sehr leicht, dagegen in Aether und Chloroform nicht löslich sind. Sie werden beim Erhitzen zum Theil zersetzt, zum Theil sublimiren sie; beim Glühen auf dem Platinblech hinterlassen sie keinen Rückstand. Concentrirte Schwefelsäure löst sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich ganz allmälig bräunlichgelb färbt. Die Lösung von 1 Theil schwefelsaurem Atropin in 1000 Theilen Wasser schmeckt bitter, eckelhaft und wirkt pupillenerweiternd.

Bismuthum subnitricum, basisch salpetersaures Wismuth. Es soll ein ganz weisses krystallinisches Pulver sein, das in verdünnter Salpetersäure ohne Aufbrausen löslich und frei von Arsen ist.

Wenn beim Auflösen in Salpetersäure Aufbrausen erfolgt, so beweist das die Anwesenheit von kohlensauren Salzen. Die Prüfung auf Arsen geschieht im Marsh'schen Apparate, dazu muss aber das Präparat vorher von der Salpetersäure befreit werden; man übergiesst es daher mit concentrirter Schwefelsäure, erwärmt auf dem Wasserbade, bis keine Dämpfe von Salpetersäure mehr wahrzunehmen sind und trägt die erkaltete, mit Wasser verdünnte Masse in den Apparat ein.

Calcium carbonicum purum, reines kohlensaures Calcium. Es soll ein weisses, sehr feines, geschmackloses Pulver sein; die mit Hilfe von verdünnter Salzsäure bereitete Lösung desselben darf weder durch Chlorbaryum, noch durch Schwefelammonium getrübt werden; Trübung durch Chlorbaryum rührt von einem Gehalte an Gyps her, Trübung durch Schwefelammonium von schweren Metallen; in erster Linie käme Eisen in Betracht, das aus einem eisenhaltigen Chlorcalcium in das Präparat gelangt.

Calcium chloratum fusum, geschmolzenes Chlorcalcium Es soll weiss und im Wasser leicht löslich sein, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; ein solcher Rückstand könnte vor Allem von einem Gehalte an Magnesia herrühren.

Calcium hypochlorosum, unterchlorigsaures Calcium, Chlorkalk. Er soll ein weisses, nach Chlor riechendes, bitter und zusammenziehend schmeckendes Pulver sein, das begierig Feuchtigkeit anzieht und mindestens 20% wirksames Chlor enthält. Die Bestimmung des wirksamen Chlors wird auf massanalytischem Wege (siehe Seite 146) vorgenommen.

Calcium phosphoricum, phosphorsaures Calcium. Es soll ein blendend weisses, auch in verdünnten Säuren ohne Aufbrausen leicht lösliches Pulver sein; wenn man dasselbe mit Wasser schüttelt, so soll das von dieser Mischung erhaltene Filtrat durch Salpetersäure und salpetersaures Silber nicht getrübt werden; die mit Salzsäure bereitete Lösung des Präparates soll mit Schwefelammonium einen rein weissen Niederschlag liefern. Erfolgt beim Auflösen des Präparates Aufbrausen, so ist dasselbe durch eine Verunreinigung mit kohlensauren Salzen bedingt; eine Trübung des von dem Präparate abfiltrirten Wassers durch Salpetersäure und salpetersaures Silber rührt von Kochsalz her. Erzeugt Schwefelammonium in der salzsauren Lösung des Präparates einen gefärbten Niederschlag, so beweist das die Verunreinigung mit einem schweren Metall, zumeist Eisen.

Chinidinum sulfuricum, schwefelsaures Chinidin. Zarte, nadelförmige, farblose, bitter schmeckende Krystalle, welche im Wasser leichter als

schwefelsaures Chinin, aber nicht immer gleich leicht löslich sind, so dass 1 Theil des Präparates bei 15° 100 bis 300 Theile Wasser zur Lösung braucht. Wenn man die gesättigte wässerige Lösung mit Ammoniak ausfällt und den Niederschlag durch weiteren Zusatz von Ammoniak wieder lösen will, so ist dazu mehr als das Zehnfache von der zur Ausfällung gebrauchten Menge erforderlich. Eine concentrirte Jodkaliumlösung erzeugt in der Lösung des schwefelsauren Chinidins einen weissen körnigen Niederschlag, der bei 15° die 1250fache Wassermenge zur Lösung erfordert.

Das Präparat muss auf dem Platinbleche ohne Rückstand verbrennen und von Schwefelsäure gelöst werden, ohne dass Schwärzung erfolgt.

Ein Aschenrückstand beim Verbrennen weist auf Verunreinigung mit unorganischen Stoffen hin, Schwärzung beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure auf Verunreinigung mit organischen Substanzen.

Chininum, Chinin. Eine weisse, zerreibliche Masse von undeutlich krystallinischer Structur, welche sehr bitter schmeckt, bei 120° schmilzt; zur Lösung werden ungefähr 400 Theile kalten Wassers erfordert, 90%iger Weingeist löst fast in jedem Verhältnisse, ferner löst sich 1 Theil Chinin in 60 Theilen Aether, 2 Theilen Chloroform, 200 Theilen Glycerin. Eine Lösung von Chinin in Chlorwasser gibt mit Ammoniak einen grünen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Ammoniaks zu einer grünen Flüssigkeit löst.

Chininum bisulfuricum, saures schwefelsaures Chinin. Es soll rechtwinklige prismatische Krystalle darstellen, welche sich bei 13° in 11 Theilen Wasser lösen, an der Luft verwittern und bitter, aber nicht sauer schmecken; die wässerige Lösung schillert bläulich.

Chininum hydrochloricum, chlorwasserstoffsaures Chinin. Weisse, weiche, seidenglänzende, zarte, nadelförmige, sehr bitter schmeckende Krystalle, welche an trockener Luft und bei gelinder Wärme verwittern, in ungefähr 740 Theilen kalten, 30 Theilen kochenden Wassers und in 60 Theilen 90%igen Weingeistes löslich sind.

Wenn man 0·5 Grm. schwefelsaures Chinin in einer Eprouvette mit 5 Grm. Aether mischt, dann 1·5 Grm. Ammoniakflüssigkeit zusetzt und umschüttelt, so müssen sich nach ruhigem Stehen die wässerige und die ätherische Schichte, beide klar, übereinander scharf absondern.

Das Präparat muss ohne Rückstand verbrennen und darf durch concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt werden; ein Aschenrückstand weist auf Verunreinigung mit anorganischen Substanzen, Schwärzung durch concentrirte Schwefelsäure auf organische Verunreinigungen.

Chininum tannicum, gerbsaures Chinin. Ein amorphes, gelbliches, bitter und zusammenziehend schmeckendes Pulver, welches in Wasser sehr schwer, in Weingeist leicht löslich sein soll und in heissem Wasser zusammenbacken soll. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid schwarzblau. Wird das Präparat mit dem doppelten Gewichte von Bleioxyd gemengt, mit Wasser zu einem Teig angemacht und dieser bei gelinder Wärme getrocknet, so muss die trockene Masse beim Behandeln mit Alkohol an diesen Chinin abgeben, welches beim Verdampfen der alkoholischen Lösung zurückbleibt.

Chloralum hydratum, Chloralhydrat. Es repräsentirt rhomboidal-prismatische oder nadelförmige, farblose Krystalle von neutraler oder schwach

saurer Reaction, eigenthümlich aromatischem Geruche und unangenehm bitterem Geschmacke; dieselben lösen sich schnell in der gleichen Gewichtsmenge Wassers, sie lösen sich auch in Weingeist und in Aether. Wenn der wässerigen Lösung Kalilauge zugesetzt wird, so trübt sie sich, indem Chloroform abgeschieden wird. Bei ungefähr 50° soll das Präparat schmelzen, bei 96—98° soll es destilliren. Mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, darf sich das Präparat weder bräunen, noch darf es Chlorwasserstoff entwickeln, welcher durch den Geruch, sowie durch die weissen Nebel erkannt wird, die sich bei der Annäherung von Ammoniak zeigen.

Chloroformium, Chloroform. Es sei eine klare, farblose Flüssigkeit, welche, auf die Handfläche gegossen, rasch verdampft, ohne einen Geruch nach empyreumatischen Stoffen oder Fuselöl zurückzulassen. Wasser, mit Chloroform geschüttelt, darf keine saure Reaction annehmen. Das specifische Gewicht soll 1·49 bis 1·5 sein, der Siedepunkt bei 63·5° liegen. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure gemischt, muss das Chloroform farblos bleiben. Ein Chloroform, welches auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 64° nicht vollständig überdestillirt, ist unbrauchbar.

Wenn nach dem Verdampfen des Chloroforms auf der Handfläche ein riechender Rückstand bleibt, so rührt er von unreinem Alkohol her, der zur Bereitung des Präparates verwendet wurde. Saure Reaction, welche das mit Chloroform geschüttelte Wasser annimmt, weist auf Salzsäure hin. Braunfärbung durch concentrirte Schwefelsäure ist verursacht durch einen Gehalt an Alkohol oder empyreumatischen Stoffen.

Coffeinum, Coffein. Nadelförmige, seidenglänzende Krystalle von unangenehm schwach bitterem Geschmack, welche bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen und sich dann ohne Rückstand verflüchtigen; sie lösen sich in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform. Wird Coffein mit der drei- bis vierfachen Menge Salpetersäure zum Kochen erhitzt, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die beim Abdampfen in gelinder Wärme einen Rückstand hinterlässt, der sich auf Zusatz einer Spur von Ammoniak purpurroth färbt.

Colchicinum, Colchicin. Ein gelblich weisses, bisweilen krystallinisches Pulver von dauernd bitterem Geschmack, welches Feuchtigkeit anzieht und sich dadurch braun färbt; es löst sich in 2 Theilen Wasser, ferner in Weingeist, Aether, Chloroform und Amylalkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich; es muss ohne Rückstand verbrennen. Trockenes Colchicin wird durch concentrirte Salpetersäure zuerst violett, dann roth, dann gelb gefärbt. Eine wässerige Colchicinlösung färbt sich auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure anfangs gelb, dann tief roth. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Colchicin gelb, auf Zusatz von Salpetersäure geht die Farbe nach einander in blau, grün, purpurroth und gelb über.

Cuprum sulfuricum, schwefelsaures Kupfer. Blaue, rhomboidal prismatische Krystalle, welche an der Luft ein wenig verwittern und im Wasser leicht löslich sind.

Die wässerige Lösung darf, wenn sie mit überschüssigem Ammoniak versetzt wird, keinen Niederschlag geben und muss, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, ein Filtrat liefern, welches auf Zusatz von Schwefelammonium sich nicht trübt. Niederschlag oder Trübung, welche bei diesen Reactionen auftreten, würden von Eisen und Zink herrühren.

Digitalinum depuratum, gereinigtes Digitalin. Es soll eine halbweiche, in dünnen Schichten durchsichtige, gelbbraune Masse sein, welche anhaltend bitter schmeckt und neutral reagirt. Das Präparat soll in Wasser, Weingeist und Chloroform vollständig löslich sein und ohne Rückstand verbrennen.

Ferrum carbonicum saccharatum, zuckerhaltiges kohlensaures Eisen. Es soll ein aschgraues oder grünliches Pulver sein, welches mit Wasser gemischt eine Lösung gibt, in welcher, nachdem sie klar abfiltrirt ist, Chlorbaryum nur Spuren eines Niederschlags erzeugt. (Der Niederschlag kann von schwefelsaurem Natron herrühren, wenn das Präparat schlecht ausgewaschen ist.) Das Präparat soll sich in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen lösen; die saure Lösung darf mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben; entsteht ein Niederschlag, so sind giftige Metalle, wie z. B. Kupfer, vorhanden.

Ferrum et Natrium pyrophosphoricum, pyrophosphorsaures Eisen-Natrium. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver von milde salzigem, keineswegs zusammenziehendem Geschmacke, welches von kaltem Wasser langsam und schwierig, von warmem Wasser leichter gelöst wird. Aus der wässerigen Lösung fällt starker Weingeist das Salz unzersetzt in Form sehr weisser käsiger Flocken. Bei andauerndem Kochen trübt sich die wässerige Lösung, indem sich orthophosphorsaures Eisen bildet, auch Säuren bewirken diese Umwandlung. Die wässerige Lösung soll auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen weissen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag liefern und durch kohlensaures Natron nicht getrübt werden. Das Präparat darf nur Spuren von Kochsalz und schwefelsaurem Natron enthalten.

Ferrum hydroxydatum dialysatum liquidum, dialysirtes Eisenhydroxyd. 20 Grm. der Flüssigkeit sollen beim Verdampfen bis zur Trockene 1 Grm. Rückstand hinterlassen, bestehend aus Eisenhydroxyd, welchem nur eine geringe Menge von basischem Eisenchlorid beigemischt sein darf.

Es soll demnach der Abdampfrückstand eines tadellosen Präparates in verdünnter Salpetersäure gelöst mit salpetersaurem Silber keine zu starke Fällung geben.

Ferrum jodatum saccharatum, zuckerhaltiges Eisenjodür oder Jodeisen. Eine gelbliche, an der Luft feucht werdende Masse von zusammenziehendem tintenartigem Geschmack, welche im Wasser vollständig löslich ist; die Lösung soll grün und nicht braun sein. (Eine braune Lösung enthält Eisenoxydverbindung oder freies Jod.) Das Präparat soll 20% Jodeisen enthalten.

Ferrum lacticum, milchsaures Eisen. Es soll ein gelbliches, süsslich und zusammenziehend schmeckendes Pulver sein, welches in Weingeist unlöslich ist, dagegen von 48 Theilen kalten, sowie von 12 Theilen heissen Wassers gelöst wird. Beim Glühen des Präparates entweicht ein dichter saurer Dampf und Eisenoxyd bleibt zurück.

Ferrum oxydato-oxydulatum, Eisenoxyduloxyd. Es soll ein schwarzes, sehr zartes Pulver sein, welches in Säuren vollständig löslich ist und es soll nicht mit Thierkohle verfälscht sein. Die Thierkohle bleibt beim Auflösen in Salzsäure als schwarzer Rückstand zurück.

Ferrum phosphoricum, phosphorsaures Eisen. Es sei ein feines Pulver von schmutzig blauer Farbe, im Wasser unlöslich, in Salzsäure dagegen leicht löslich.

Ferrum pulveratum, gepulvertes Eisen. Es soll ein sehr zartes, aschgraues, metallisch glänzendes Pulver sein, das sich in verdünnter Salzsäure löst; bei dieser Auflösung darf sich kein Schwefelwasserstoff entwickeln; derselbe würde einen Gehalt an Schwefeleisen anzeigen.

Ferrum sesquichloratum crystallisatum, krystallisirtes Eisenchlorid. Es soll eine gelbe, krystallinische Masse sein, welche kaum nach Salzsäure riecht, an der Luft zerfliesst und in Wasser, Weingeist und Aether vollständig löslich ist.

Ferrum sulfuricum, schwefelsaures Eisen. Blaugrüne Krystalle, welche an trockener Luft verwittern und von der doppelten Gewichtsmenge Wassers leicht gelöst werden. Die wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden; eine färbige, namentlich schwarzbraune Trübung deutet auf giftige Metalle, insbesondere Kupfer, eine weisse Trübung auf einen Gehalt an Eisenoxydsalz; ein Präparat, welches nicht ganz frisch bereitet ist, enthält unbedingt etwas Eisenoxydsalz und wird demgemäss durch Schwefelwasserstoff weiss getrübt.

Hydrargyrum, Quecksilber. Es darf nicht zähflüssig und nicht mit fremden Metallen verunreinigt sein; ist das letztere der Fall, so hinterlässt es beim Verdampfen einen Rückstand.

Hydrargyrum bichloratum ammoniatum, Quecksilberammoniumchlorid. Es soll sehr weiss, beim Erhitzen in der Eprouvette vollständig flüchtig sein und beim Uebergiessen mit Natronlauge gelb werden unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak.

Hydrargyrum bichloratum corrosivum, ätzendes Quecksilberchlorid. Es soll eine krystallinische Masse von stark metallischem Geschmacke sein, die sich in 16 Theilen kalten, in 2 bis 3 Theilen kochenden Wassers, in 3 Theilen 90% Weingeist, in 4 Theilen Aether ohne Rückstand löst und beim Glühen vollständig verflüchtigt.

Hydrargyrum bijodatum rubrum, rothes Quecksilberjodid. Es sei ein scharlachrothes Pulver, das sich sowohl in heissem Weingeist, als auch in wässerigen Lösungen von Jodkalium und Quecksilberchlorid vollständig löst. Beim Erhitzen soll es schmelzen, beim Glühen vollständig verdampfen; die Dämpfe geben beim Erkalten gelbe Krystalle, welche allmälig roth werden. Mit Wasser geschüttelt, soll das Präparat eine Flüssigkeit liefern, welche nach dem Filtriren und Abdampfen keinen Rückstand hinterlässt; ein Rückstand könnte in erster Linie Chlorkalium sein, wenn das Präparat schlecht ausgewaschen worden wäre.

Hydrargyrum chloratum mite, sublimatione paratum, mildes Quecksilberchlorür (Calomel), durch Sublimation bereitet. Es soll ein sehr feines, gelblichweisses Pulver sein, das in Wasser, Weingeist und Aether vollkommen unlöslich ist und beim Glühen vollständig verdampft, ohne vorher zu schmelzen. Wenn destillirtes Wasser mit dem Präparate geschüttelt und die Flüssigkeit sodann filtrirt wird, so soll das Filtrat beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen; ein Rückstand deutet auf das Vorhandensein löslicher Salze und könnte auch von Aetzsublimat herrühren.

Hydrargyrum chloratum mite, via humida paratum, mildes Quecksilberchlorür, auf nassem Wege bereitet. Es sei ein krystallinisches, sehr feines, weisses Pulver von neutraler Rection; wird es mit Wasser geschüttelt

und die Flüssigkeit filtrirt, so soll das Filtrat weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Chlorbaryum getrübt werden (Probe auf lösliche Quecksilbersalze und Schwefelsäure). Beim Glühen in einer Proberöhre soll sich das Präparat vollständig verflüchtigen, ohne dass dabei rothe Dämpfe auftreten (Probe auf salpetersaures Quecksilber).

Hydrargyrum jodatum flavum, gelbes Jodquecksilber, Quecksilberjodür. Ein grünlichgelbes Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich und beim Erhitzen vollständig flüchtig sein soll; am Lichte wird es zersetzt.

Hydrargyrum oxydatum flavum, gelbes Quecksilberoxyd. Es soll ein orangegelbes, in Wasser kaum lösliches Pulver sein, welches beim Erhitzen in einer Proberöhre in Sauerstoff und Quecksilberdämpfe zerfällt, wobei kein Rückstand bleiben soll und keine rothen Dämpfe auftreten dürfen; ein nicht flüchtiger Rückstand deutet auf Chlorkalium, rothe Dämpfe auf eine Verunreinigung mit salpetersaurem Quecksilber.

Jodoformium, Jodoform. Ein feinkrystallinisches, gelbes, fettglänzendes Pulver von safranähnlichem Geruche und unangenehmem, jodähnlichen Geschmacke, welches in Wasser unlöslich, in starkem Weingeist und in Aether löslich ist. Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt es, verdampft sodann und soll dabei keinen Rückstand von alkalischer Reaction hinterlassen; ein solcher Rückstand könnte kohlensaures Kalium sein und von der Bereitung des Präparates herrühren.

Jodum, Jod. Rhomboidische, meist blätterige, metallisch glänzende schwarzgraue, vollkommen trockene Krystalle, welche in Wasser nur wenig, in Weingeist und Aether mit brauner Farbe, in Chloroform mit purpurrother Farbe leicht und vollständig löslich sind. Beim Erhitzen muss sich das Präparat vollständig verflüchtigen, ein Rückstand könnte von Graphit oder anderen Verfälschungen herrühren. Man soll nicht mit Wasser benetztes Jod kaufen.

Kalium aceticum solutum, gelöstes essigsaures Kalium. Es soll eine klare Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1·2 sein und durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden (Probe auf schwere Metalle).

Kalium bromatum, Bromkalium. Farblose, würfelförmige, geruchlose Krystalle von stechend salzigem Geschmacke, welche leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist löslich sind. Die wässerige Lösung soll auf Zusatz von Chlorwasser rothbraun werden; schüttelt man sie nun mit Chloroform, so wird dieses so gefärbt, während die wässerige Flüssigkeit farblos wird.

Die wässerige Lösung soll durch Chlorbaryum kaum getrübt werden (Probe auf Schwefelsäure).

Wird 1 Gramm Bromkalium in Wasser gelöst und der Lösung 1·42 Gramm geschmolzenes salpetersaures Silber zugesetzt, so soll ein reichlicher Niederschlag von Bromsilber entstehen und die darüber befindliche klare Flüssigkeit weder durch einen neuen Zusatz von salpetersaurem Silber, noch durch einen Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag geben, der in Salpetersäure unlöslich ist (Probe auf Verunreinigung mit Chlorkalium und anderen Kalisalzen).

Kalium carbonicum crudum, rohes kohlensaures Kalium. Es soll mindestens 80% kohlensaures Kalium enthalten. (Bestimmung auf mass-analytischem Wege, siehe Seite 124.)

Kalium carbonicum depuratum, gereinigtes kohlensaures Kalium. Es soll ein weisses, in der gleichen Gewichtsmenge Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösliches Pulver sein und 99·4% reines kohlensaures Kalium enthalten.

Kalium chloricum, chlorsaures Kalium. Blätterige oder tafelförmige Krystalle, die in ungefähr 16 Theilen kalten, in 2 Theilen siedenden Wassers löslich sind. Wird das Präparat mit brennbaren Stoffen erhitzt oder gerieben, so erfolgt Explosion.

Kalium ferro tartaricum, weinsaures Eisen-Kalium. Glänzende, krystallinische Schuppen von nahezu schwarzer Farbe, im durchfallenden Lichte dunkelroth; dieselben schmecken etwas tintenartig, sind in kaltem Wasser löslich, werden von kochendem Wasser zersetzt, sind in Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung darf auf Zusatz von Natronlauge erst beim Kochen trüb werden.

Kalium hydro-oxydatum, Kaliumhydroxyd (Aetzkali). Es soll weiss oder schwach gelblich gefärbt, in der Hälfte seines Gewichtes Wasser löslich sein; die wässerige Lösung darf beim Eingiessen in Salzsäure nicht zu stark aufbrausen (Prüfung auf kohlensaures Kalium). In 70%igem Weingeist soll es fast vollständig löslich sein (Prüfung auf kohlensaures Kalium, schwefelsaures Kalium, Chlorkalium). Mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und dann mit concentrirter Schwefelsäure und einem Eisenvitriolkrystall geprüft, darf es den letzteren nicht braun färben (Prüfung auf Salpeter).

Kalium hydro-tartaricum, saures weinsaures Kalium. Aus rhombischen Krystallen gebildete Krusten, welche weiss, durchscheinend, luftbeständig sind und säuerlich herb schmecken; sie lösen sich bei 10° in 240 Theilen Wassers, in 15 Theilen kochenden Wassers. Die wässerige Lösung darf durch Schwefelammonium nicht getrübt werden (Prüfung auf schwere Metalle, wie Eisen, Kupfer, Blei).

Kalium hypermanganicum crystallisatum, krystallisirtes übermangansaures Kalium. Prismatische, dunkelrothe, metallisch glänzende Krystalle, die etwas adstringirend schmecken und in 15 Theilen Wassers löslich sind. Die stark verdünnte Lösung ist purpurroth, wird auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure roth und entfärbt sich schliesslich unter Abscheidung eines rothbraunen Niederschlages. (Die Schwefelsäure scheidet Uebermangansäure ab, welche in Manganhyperoxyd und Sauerstoff zerfällt.) Wird das übermangansaure Kalium mit Kalilauge erhitzt, so erhält man eine grüne Lösung, indem mangansaures Kalium entsteht. Am Lichte und durch Einwirkung organischer Substanzen wird das Präparat zersetzt.

Kalium jodatum, Jodkalium. Farblose, geruchlose, würfelförmige, luftbeständige Krystalle, welche in 3/4 Theilen Wasser, sowie in 6 Theilen 90%igen Weingeistes löslich sind. Die wässerige Lösung darf durch Chlorbaryum kaum getrübt werden (Probe auf schwefelsaures Kalium); der Niederschlag, welchen salpetersaures Silber in der wässerigen Lösung erzeugt (Jodsilber), soll in Ammoniak sehr schwer löslich sein, wenn man diesen Niederschlag daher mit Ammoniak schüttelt und dann abfiltrirt, so soll das Filtrat beim Uebersättigen mit Salpetersäure nur trübe werden, nicht aber einen Niederschlag geben (Probe auf Chlorkalium).

Kalium manganicum crudum, rohes mangansaures Kalium. Es soll eine dunkelgrüne Masse sein, die sich im Wasser grösstentheils und sehr leicht auflöst.

Kalium natrio-tartaricum, weinsaures Natrium-Kalium (Seignettsalz). Farblose, durchsichtige, prismatische Krystalle, welche sich in 2 Theilen kalten Wassers vollständig lösen. Die wässerige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch oxalsaures Ammon getrübt werden (Proben auf schwere Metalle, besonders Blei, und auf Kalk), und mit Chlorbaryum, sowie salpetersaurem Silber höchstens Spuren von Niederschlägen geben, die in verdünnter Salpetersäure unlöslich sind (Prüfung auf Schwefelsäure und Salzsäure).

Kalium nitricum, salpetersaures Kalium. Luftbeständige, prismatische Krystalle, welche in 3 Theilen kalten, in 0·4 Theilen siedenden Wassers löslich sind. Die Lösung soll durch salpetersaures Silber nur wenig getrübt werden, sie soll mit diesem Reagens keinen deutlichen Niederschlag geben (Prüfung auf Chlorkalium).

Kalium stibio-tartaricum, weinsaures Antimon-Kalium (Brechweinstein). Ein sehr weisses Pulver, das anfangs süss, dann scharf metallisch schmeckt, in 15 Theilen kalten und in 2 Theilen heissen Wassers ohne Rückstand löslich ist. Im Marsh'schen Apparat nach den Regeln der analytischen Chemie geprüft, darf das Präparat keinen Arsenspiegel liefern.

Kalium sulfuratum, Schwefelkalium. Eine braungelbe, in Wasser und Weingeist lösliche Masse.

Kalium sulfuricum, schwefelsaures Kalium. Prismatische Krystalle oder krystallinische Krusten, welche luftbeständig sind, neutral reagiren, und in 9 Theilen kalten, sowie in 4 Theilen heissen Wassers löslich sind. Die wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden (Probe auf schwere Metalle, insbesondere Blei, welches von den Abdampfgefässen der Fabriken herrührt).

Kalium tartaricum, weinsaures Kalium. Es soll ein sehr weisses, neutrales Pulver sein, das sich im gleichen Gewichte kalten, in der Hälfte heissen Wassers löst, die Lösung darf durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden und muss sich im Uebrigen wie das saure weinsaure Kalium gegen Reagentien verhalten.

Magnesium carbonicum hydrooxydatum, kohlensaures Magnesiumhydroxyd. Eine pulverige, schneeweisse, sehr leichte Masse, die in Wasser unlöslich ist, von Säuren aber unter Aufbrausen gelöst wird. Die saure Lösung darf weder durch Chlorbaryum getrübt werden (Probe auf Schwefelsäure), noch durch oxalsaures Ammon nach erfolgter Neutralisation mit Ammoniak einen Niederschlag liefern (Prüfung auf Kalk).

Magnesium citricum, citronensaures Magnesium. Es soll ein weisses, säuerlich schmeckendes Pulver sein, das sich in kaltem Wasser bald und vollständig löst.

Magnesium hydrooxydatum, Magnesiumhydroxyd. Wenn das Präparat auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aufbraust, so ist es unbrauchbar, weil es kohlensaure Magnesia enthält.

Magnesium lacticum, milchsaures Magnesium. Glänzende, luftbeständige, prismatische, zu Krusten vereinigte Krystalle, welche sich in 28 Theilen kalten, in 6 Theilen heissen Wassers lösen, in Weingeist aber unlöslich sind.

Die wässerige Lösung darf weder durch Chlorbaryum noch durch Schwefelwasserstoff getrübt werden (Probe auf Schwefelsäure und schwere Metalle).

Magnesium oxydatum, Magnesiumoxyd. Es sei von alkalischer Reaction und alkalischem Geschmacke, in Säuren ohne Aufbrausen löslich.

Magnesium sulfuricum, schwefelsaures Magnesium. Weisse, glänzende, prismatische Kryställchen, welche an der Luft ein wenig verwittern, in 2 Theilen kalten, in 1 Theil heissen Wassers löslich sind. Die wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden (Probe auf Blei etc.) und muss, wenn sie mit überschüssigem kohlensauren Baryt gekocht wird, ein Filtrat liefern, das beim Abdampfen keinen alkalisch reagirenden Rückstand hinterlässt (Prüfung auf schwefelsaures Natrium).

Morphinum, Morphin. Farblose, glänzende, bitter schmeckende, prismatische Krystalle, welche sich in 500 Theilen heissen Wassers, sowie in 90 Theilen 90%igen Weingeistes lösen, von Chloroform nur sehr wenig, von Aether und Glycerin fast gar nicht gelöst werden. Die wässerige Lösung reagirt auf Lackmuspapier alkalisch und nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid eine blaue Färbung an, die durch Säuren wieder aufgehoben wird. Das Präparat muss verbrennen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Morphinum hydrochloricum, salzsaures Morphin. Dünne, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle von sehr bitterem Geschmacke, welche sich in 20 Theilen kalten, fast in 1 Theil heissen Wassers und sehr leicht in Weingeist lösen. Die wässerige Lösung gibt auf Zusatz von Kalilauge einen weissen Niederschlag von Morphin, der in überschüssiger Kalilauge sich vollständig auflöst. Die Krystalle nehmen, wenn sie mit einer Lösung von Eisenchlorid befeuchtet werden, eine blaue Farbe an. Das Präparat muss ohne Rückstand verbrennen.

Natrium aceticum, essigsaures Natrium. Farblose Krystalle, welche in 3 Theilen kalten Wassers, sowie in 2 Theilen kochenden Weingeistes löslich sind.

Die wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden (Probe auf schwere Metalle, insbesondere Blei und Kupfer) und sowohl mit Chlorbaryum als mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure nur Spuren eines Niederschlages geben (Probe auf schwefelsaures Natrium und Kochsalz).

Natrium boracicum, borsaures Natron (Borax). Farblose, prismatische, an der Luft verwitternde Krystalle, welche beim Erhitzen schmelzen und sich in eine schwammige Masse verwandeln, welche man gebrannten Borax nennt. Die Krystalle lösen sich in 12 Theilen kalten, in 2 Theilen heissen Wassers.

Die wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden (Probe auf schwere Metalle).

Natrium carbonicum crystallisatum, krystallisirtes kohlensaures Natrium. Farblose, rhomboidale, an der Luft rasch verwitternde Krystalle, welche sich in 2 Theilen kalten Wassers, in jedem Verhältniss in heissem Wasser lösen. Wird die wässerige Lösung mit Salzsäure übersättigt, so darf weder ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, noch nach schwefeliger Säure auftreten, noch darf sich Schwefel abscheiden, noch darf auf Zusatz von Schwefelwasserstoff eine Trübung entstehen (Prüfung auf Schwefelnatrium, schwefligsaures und unterschwefligsaures Natrium und schwere Metalle). Das Präparat darf nicht stark mit Kochsalz und Glaubersalz verunreinigt sein. (Es darf also einerseits die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung durch salpetersaures Silber, anderseits die mit Salzsäure

angesäuerte Lösung mit Chlorbaryum keinen starken Niederschlag geben.) 10 Grm. des Präparates sollen durch 69·8 Cbcm. Normalsäure neutralisirt werden. (Entsprechend einem Gehalt von 99·8% krystallisirtem kohlensauren Natron, welches 10 Moleküle Krystallwasser enthält, oder von 36·99% wasserfreiem kohlensauren Natron.)

Die gröblich gestossenen Krystalle verlieren, wenn sie an einem warmen Orte längere Zeit der Luft ausgesetzt worden, mehr als $^6/_{10}$ ihres ursprünglichen Gewichtes und verwandeln sich dabei in ein weisses Pulver, welches als Natrium carbonicum dilapsum, verwittertes oder an der Luft zerfallenes kohlensaures Natrium bezeichnet wird.

Natrium hydrocarbonicum, saures kohlensaures Natrium. Undurchsichtige, an der Luft nicht verwitternde krystallinische Krusten, welche sich in 13 Theilen Wassers lösen. Wenn 8 Grm. des Präparates geglüht werden, so sollen etwa 5 Grm. Rückstand bleiben, welcher 95 Cbcm. Normalsäure zur Neutralisation erfordert.

Natrium phosphoricum, phosphorsaures Natrium. Vierseitige, durchsichtige, aber rasch verwitternde Prismen von alkalischer Reaction, welche sich in 4 Theilen kalten, in 2 Theilen heissen Wassers lösen. Die wässerige Lösung soll mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag geben, der von Salzsäure vollständig gelöst wird. (Bei einer Verunreinigung mit Glaubersalz oder einem schwefelsauren Salz überhaupt bleibt schwefelsaurer Baryt unlöslich in Salzsäure zurück.) Ebenso muss der in der wässerigen Lösung durch salpetersaures Silber erzeugte gelbe Niederschlag sich in Salpetersäure vollkommen auflösen. (Bei einer Verunreinigung mit Kochsalz bleibt weisses Chlorsilber ungelöst.)

Die wässerige Lösung darf sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und Schwefelwasserstoff nicht trüben (Prüfung auf Metalle der I. und II. Gruppe).

Natrium salicylicum, salicylsaures Natrium. Ein sehr weisses, geruchloses, krystallinisches Pulver von schwach alkalischem Geschmack, welches in Wasser sehr leicht, in Weingeist leicht löslich ist.

Die wässerige Lösung muss farblos sein und es darf sich in derselben kein brauner Bodensatz bilden. Sie darf sich auch beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure nicht bräunen (Probe auf harzartige Verunreinigungen).

Natrium silicicum, kieselsaures Natrium (Wasserglas). Es soll das specifische Gewicht 1·4 haben. Wenn man 1 Gewichtstheil des Präparates mit $^1/_4$ Gewichtstheil von 90%igem Weingeist mischt, so soll ein Niederschlag entstehen; entsteht der Niederschlag nicht, so ist das ein Beweis, dass das Präparat freies Aetznatron enthält und es kann dieser Fehler dadurch corrigirt werden, dass man das Präparat mit frisch gefällter Kieselsäure kocht.

Natrium sulfuricum crystallisatum, krystallisirtes schwefelsaures Natrium (Glaubersalz). Krystallinische, verwitternde Stücke, von denen 1 Theil bei 33° $^1/_3$ Theil Wasser zur Lösung braucht.

Die wässerige Lösung darf weder mit Schwefelwasserstoff, noch mit Schwefelammonium einen Niederschlag geben (Probe auf schwere Metalle). Wird das Präparat längere Zeit der trockenen Luft ausgesetzt, so verliert es nahezu die Hälfte seines Gewichtes an Krystallwasser und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches unter dem Namen Natrium sulfuricum dilapsum oder verwittertes Glaubersalz bekannt ist.

Plumbum aceticum, essigsaures Blei. Farblose Krystalle, welche sich in kaltem Wasser leicht lösen und dabei nur einen geringen Rückstand lassen sollen.

Plumbum aceticum basicum solutum, gelöstes, basisch essigsaures Blei. Die Flüssigkeit soll nahezu farblos sein, alkalisch reagiren und nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak ein farbloses Filtrat liefern (ein blaues Filtrat würde von einem Kupfergehalte herrühren).

Plumbum carbonicum, kohlensaures Blei (Bleiweiss). Eine sehr weisse, in Essigsäure unter Aufbrausen vollständig lösliche Masse. Wenn man das Präparat in verdünnter Salpetersäure löst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig ausfällt und dann filtrirt, so darf das Filtrat durch kohlensaures Natron nicht getrübt werden. (Eine Trübung könnte von Zink, Calcium oder Magnesium herrühren.)

Plumbum hyperoxydatum rubrum, rothes Bleihyperoxyd (Minium). Es soll sich in verdünnter Salpetersäure bei Zusatz von Oxalsäure und heissen Wassers fast vollständig auflösen. (Ziegelmehl, welches bisweilen beigemengt ist, bleibt ungelöst zurück.)

Plumbum oxydatum, Bleioxyd (Bleiglätte). Eine gelblichrothe schuppige Masse, welche von stark verdünnter Salpetersäure vollständig gelöst werden muss. Wenn das Präparat mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und die Flüssigkeit abfiltrirt wird, so soll das Filtrat auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak weder blau werden (Probe auf Kupfer), noch einen rothbraunen Niederschlag geben (Probe auf Eisenoxyd).

Santoninum, Santonin. Prismatische, sechsseitige oder schuppige, farblose Krystalle, welche am Lichte gelb werden, beim Erhitzen schmelzen und dann theilweise unverändert sublimiren, theilweise zersetzt werden.

Das Santonin löst sich in kaltem Wasser nur sehr wenig, es wird von 250 Theilen kochenden Wassers, von 43 Theilen kalten, von 3 Theilen kochenden Weingeistes, von 72 Theilen Aether, von 4 Theilen Chloroform gelöst.

Die weingeistige Lösung des Santonins färbt sich auf Zusatz von Kalilauge roth, mit Alkalien, sowie mit Kalk bildet das Santonin farblose im Wasser leicht lösliche Verbindungen.

Stibium chloratum, Antimonchlorür. Eine farblose oder schwach gelb gefärbte, krystallinische Masse, welche an feuchter Luft zerfliesst und von Weingeist vollständig gelöst wird. Die Lösung soll sich bei Zusatz von Wasser trüben und einen weissen Niederschlag abscheiden (Algarothpulver), der in Weinsäure vollständig löslich ist. Die Krystalle schmelzen bei 72° und sieden bei 230°.

Stibium sulfuratum aurantiacum, orangerothes Schwefelantimon (Goldschwefel). Ein sehr zartes, orangerothes, stark abfärbendes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Natronlauge leicht und vollständig, in Salzsäure unter Abscheidung von Schwefel löslich sein soll. Mancherlei Verunreinigungen des Goldschwefels bleiben bei der Behandlung mit Natronlauge unlöslich zurück.

Stibium sulfuratum nigrum, schwarzes Schwefelantimon. Schwarzgraue, schwere Stücke, welche aus metallisch glänzenden, nadelförmigen, zerbrechlichen Krystallen zusammengesetzt sind, an der Luft sich nicht verändern, beim schwachen Erhitzen schmelzen, mit Salzsäure übergossen Schwefelwasserstoff entwickeln.

Nur arsenfreies Schwefelantimon ist zulässig. Die Prüfung auf Arsen führt man am besten nach der auf Seite 25 angegebenen Methode aus.

Strychninum, Strychnin. Vierseitig prismatische oder rechtwinklig octaëdrische, farblose Krystalle, welche sehr bitter schmecken, alkalisch reagiren und in Säuren leicht löslich sind. Sie lösen sich in 2500 Theilen kochenden Wassers, in 120 Theilen kalten, in 10 Theilen kochenden Weingeistes; von absolutem Alkohol, sowie von Aether werden sie nicht gelöst, leicht aber von Chloroform und von einigen ätherischen Oelen. Das Strychnin wird durch concentrirte Salpetersäure nicht gefärbt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche sich bei Berührung mit einem Kryställchen von Chromsäure violett oder intensiv blau färbt.

Strychninum nitricum, salpetersaures Strychnin. Zarte, weisse, seidenglänzende Krystalle von sehr bitterem Geschmacke, welche gelöst werden von 50 Theilen kalten, 2 Theilen kochenden Wassers, 60 Theilen kalten, 2 Theilen heissen Weingeistes, 26 Theilen Glycerin. Die wässerige Lösung ändert die Farbe des Lackmuspapieres nicht; durch Kalilauge entsteht ein weisser Niederschlag von Strychnin, welcher in überschüssiger Kalilauge nicht löslich ist. Beim Erhitzen bläht es sich auf und verbrennt ohne Rückstand.

Sulfur praecipitatum, gefällter Schwefel (Schwefelmilch). Ein amorphes, weissliches Pulver von neutraler Reaction, welches ohne Rückstand verbrennen muss. Saure Reaction rührt von einem Gehalt an Schwefelsäure her, ein beim Verbrennen bleibender Rückstand wird meistens Gyps sein.

Sulfur sublimatum, sublimirter Schwefel (Schwefelblumen). Es soll ein zartes, gelbes, sehr trockenes Pulver sein, welches mit Ammoniakflüssigkeit geschüttelt ein farbloses Filtrat liefert, das beim Verdampfen keinen Rückstand lässt (ein Rückstand könnte aus schwefelsaurem Ammon, sowie aus Schwefelarsen bestehen, wenn die Schwefelblumen freie Schwefelsäure oder Schwefelarsen enthalten).

Veratrinum, Veratrin. Ein weisses, sehr scharf schmeckendes, alkalisch reagirendes Pulver, das zwar geruchlos ist, aber heftig zum Niesen reizt. In der Wärme schmilzt es zu einem harzartigen Körper, beim Glühen an der Luft verbrennt es ohne Rückstand; es löst sich leicht in Weingeist und Chloroform, schwieriger in Aether, kaum in Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, färbt es sich anfangs gelb, später blutroth, endlich veilchenblau.

Zincum aceticum, essigsaures Zink. Zarte, farblose, prismatische oder tafelförmige Krystalle, welche in 3 Gewichtstheilen kalten, in $^1/_2$ Gewichtstheil siedenden Wassers löslich sind und beim Erhitzen schmelzen.

Die wässerige Lösung soll auf Zusatz von Schwefelammonium einen rein weissen Niederschlag geben (schwarzer Niederschlag kann durch Eisen, Blei, Kupfer bedingt sein) und wenn aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff das Zink ausgefallt wird, so soll die klare, filtrirte Flüssigkeit beim Abdampfen keine feuerbeständigen Stoffe zurücklassen (ein Rückstand könnte von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden herrühren).

Zincum chloratum, Chlorzink. Es soll weiss, weich, im Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sein und an feuchter Luft zerfliessen. Die wässerige Lösung darf, wenn sie mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt wird, keinen Niederschlag liefern (Probe auf Eisen.).

Zincum granulatum, **granulirtes Zink.** Dasselbe muss sich bei der Prüfung im Marsh'schen Apparate als arsenfrei erweisen.

Zincum oxydatum, **Zinkoxyd.** Es soll ein weisses Pulver sein, das beim Glühen gelb wird und so lange die Glühhitze dauert, gelb bleibt, in Säuren soll es ohne Aufbrausen sich lösen. Wird es mit Wasser geschüttelt, so soll das letztere nichts auflösen; wenn man es also filtrirt und eindampft, soll kein Rückstand bleiben (bei einem schlecht ausgewaschenen Präparate würde ein Rückstand von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron bleiben). Von Essigsäure muss das Zinkoxyd vollständig gelöst werden, die Lösung darf auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak weder blau werden (Probe auf Kupfer), noch einen unlöslichen Niederschlag zeigen, sie muss vielmehr ganz klar sein (Probe auf Eisenoxyd).

Zincum sulfuricum, **schwefelsaures Zink.** Farblose, prismatische Krystalle, welche an trockener Luft verwittern und bei 20° in $2^1/_2$ Theilen Wasser löslich sind.

Die wässerige Lösung darf, mit Schwefelsäure versetzt, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden (Kupfer, Blei oder andere Metalle der 1. und 2. Gruppe würden einen Niederschlag geben), sie darf auf Zusatz von Gerbsäure nicht tintenartig sich färben (Probe auf Eisen) und sie darf, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, keinen Niederschlag geben (Probe auf Eisen, Aluminium).

Alphabetisches Sachregister.

(Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

A.

D.

E.

F.

G.

H.

N.

O.

P.

Q.

R.

W.

Z.

Druckfehler-Verzeichniss.

Seite		Z.		von		lies
Seite	15	Z.	19	von unten	lies	nach „Zusatz“: von Ammoniak.
„	31	„	12	„ „	„	„ „Lösung“: mit kohlensaurem Baryt.
„	39	„	13	„ „	„	SnS statt: SnS_2.
„	40	„	16	„ oben	„	$+ 3 H_2 S$ statt: $= 3 H_2 S$.
„	41	„	21	„ „		soll die zweite Hälfte der Gleichung lauten: $Na_2 S + CO_2 + Hg + O$.
„	45	„	16	„ „	„	$2 Mn O_4 H$ statt: $2 Mn O_3 H$.
„	45	„	18	„ unten	„	$+ 3 Fe_2 (SO_4)_3$ statt: $= 3 Fe_2 (SO_4)_3$.
„	51	„	8	„ „	„	abscheidet statt: abschneidet.
„	73	„	18	„ „	„	Glasflüssen statt: Gasflüssen.
„	74	„	21	„ oben	„	decrepitiren statt: descrepitiren.
„	79	„	13	„ „	„	condensirt statt: concentrirt.
„	89	„	2	„ unten	„	Didymoxyd statt: Dydymoxyd.
„	91	„	10	„ oben	„	niederere statt: niedere.
„	107	„	18	„ unten	„	III statt II.
„	172	„	6	„ oben	„	von der statt: vor der.
„	188	„	19	„ unten	„	$+ H_2 O$ statt: $= H_2 O$.
„	193	„	14	„ oben	„	bestimmt statt: vornimmt.
„	198	„	11	„ unten	„	nach Temperatur: nicht.
„	214	„	23	„ oben	„	schwer schmelzbare statt: schmelzbare.
„	217	„	12	„ „	„	in der zweiten Hälfte der Gleichung $+ H_2 O$.
„	279	„	10	„ unten	„	gelb vor gefärbt.
„	308	„	23	„ oben	„	Stäubchen statt: Stäbchen.
„	320	„	18	„ „	„	enthalten statt: enthält.
„	344	„	19	„ unten	„	Die von verschiedenen statt: die Eigenschaften der von verschiedenen.

Druck von Gottlieb Gistel & Comp., Wien, I., Augustinerstrasse 12.

